Elemente mit Elektroden zweiter Art.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

vorgelegt von

Jan Józef Babiński

aus Misocz (Gouv. Volhynien).

(Mit 7 Figuren im Text.)

Leipzig 1906.
Druck von Emil Glausch.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Prof. Ostwald und Hantzsch.

Leipzig, den 30. Oktober 1905.

Der Procancellar.
Seeliger.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Teil.

Seite

1. Geschichtliches und Theorie 5
2. Experimentelle Bestätigung der Theorie 12
3. Scheinbare Abweichungen und ihre Ursachen 15
4. Beseitigung störender Einflüsse 21

Zweiter Teil.

1. Materialien 23
2. Elementgefässe 24
3. Methode der Messungen 24
4. Elektromotorisches Verhalten der Blei- und Thalliumamalgame . 31
5. Normalelemente 47
6. Zusammenfassung 56

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0104

Erster Teil.

1. Geschichtliches und Theorie.

Den Begriff der Elektrode zweiter Art hat bekanntlich zuerst Nernst in seiner Abhandlung „Über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“ [1]) eingeführt, und zwar bezeichnet er damit eine Elektrode, bei der das Elektrodenmetall mit einem schwerlöslichen Salze des gleichen Metalls bedeckt ist und die in die Lösung eines Elektrolyten, des Zwischenelektrolyten, taucht, der dasselbe Anion hat wie das schwerlösliche Salz. Nernst lehrte, dass man eine solche Elektrode im Gegensatz zu einer solchen erster Art (Metalllösung seines Salzes) als bezüglich des Anions umkehrbar betrachten könne,[2]) d. h. sie verhält sich so, als bestände sie aus einer besonderen Modifikation des Anions, dessen Lösungstension mit negativen Vorzeichen in Rechnung zu ziehen ist.

Es ergibt sich ohne weiteres aus dieser Anschauung, dass Elemente, die aus zwei Elektroden zweiter Art mit gleichem Anion bestehen, hervorstechende Eigenschaften besitzen. Zunächst findet sich, dass die elektromotorische Kraft eines solchen Elements von der Konzentration des Zwischenelektrolyten und der Natur seines Kations unabhängig ist, denn ist:

$$\pi = \frac{RT}{n} ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n'} ln \frac{P'}{p'}$$

die elektromotorische Kraft eines aus zwei beliebigen Elektroden zweiter Art bestehenden Elements, wo n und n' die

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie **4**, 129. 1889.

[2]) Dass sich solche Elektroden von den Elektroden erster Art prinzipiell nicht unterscheiden, wurde von Ostwald ausgesprochen und durch die Arbeit von Goodwin (Z. f. phys. Ch. **13**, 577, 1894) bestätigt.

Wertigkeiten, P und P' die Lösungstensionen und p und p' die osmotischen Drucke bedeuten, so wird, wenn das Anion für beide Elektroden das gleiche ist, $n = n'$ und $p = p'$, folglich:

$$\pi = \frac{RT}{n} ln \frac{P}{P'}$$

d. h. die elektromotorische Kraft ist unabhängig von der Konzentration des Zwischenelektrolyten und der Natur seines Kations.

Zu diesen, schon von Nernst in der genannten Arbeit gefundenen Eigenschaften tritt noch eine nicht minder wichtige hinzu, wenn die beiden schwerlöslichen Salze kristallwasserfrei sind, auf die Luther bezw Bucherer zuerst hingewiesen haben: die elektromotorische Kraft solcher Ketten muss auch von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sein.

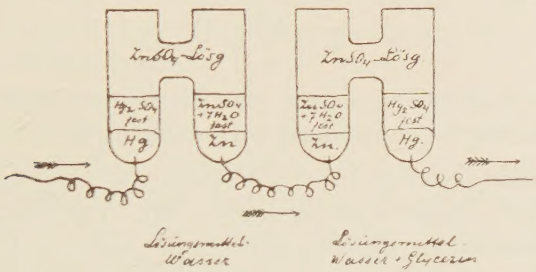
Mit den Einflüssen, die eine Änderung des Lösungsmittels auf die elektromotorische Kraft ausübt, beschäftigt sich eine Reihe Untersuchungen von Luther.[1]) Von den interessanten Ergebnissen mögen hier nur die besprochen werden, die eine experimentelle Prüfung in dieser Arbeit erfahren, und deshalb soll gleich der Fall ins Auge gefasst werden: in welcher Weise hängt die elektromotorische Kraft der eben erwähnten aus zwei Elektroden zweiter Art mit gleichem Anion bestehenden Ketten von einer Änderung des Lösungsmittels ab? Die Frage lässt sich nicht einfacher beantworten, als durch die Betrachtung eines von Luther gegebenen isothermen Kreisprozesses.

Man habe ein Doppelelement (Figur 1), das, um gleich ein greifbares Beispiel zu nehmen, aus zwei gegeneinander geschalteten Clarkelementen besteht. Das eine, es mag in der Figur das rechte sein, sei durch einen Zusatz, etwa von Glycerin, verunreinigt. Übt dies einen Einfluss auf die

[1]) Z. für phys. Chemie **19** (1896) S. 529.
„ „ „ „ **22** (1897) S. 85 u. **26** (1898) S. 170.
„ „ Elektrochemie **8** (1902) S. 495.

Spannung der Kette aus, so hat das Doppelelement eine elektromotorische Kraft — im anderen Falle nicht.

Man denke sich, es werde die Elektrizitätsmenge $2\,F$ durch das (zu diesem Zweck recht gross angenommene) Element von links nach rechts gesandt. Es werden sich dann links zwei Äquivalente Quecksilber lösen — rechts niederschlagen — ein Transport, zu dem keine Arbeit erforderlich ist. Ebenso wird sich links ein Mol. Hg_2SO_4 niederschlagen — rechts auflösen — wieder ein Transport ohne Arbeitsverbrauch. Ein Gleiches gilt vom Zink, nicht aber vom Zinksulfat. Wohl löst sich links ein Mol. $ZnSO_4 + 7\,H_2O$



Figur 1.

auf, um sich rechts niederzuschlagen, aber durch den Strom ist nur $ZnSO_4$ ohne Wasser von links nach rechts transportiert worden. Wenn man nun noch 7 Mol. Wasser von der reinen Lösung mit dem Wasserdampfdrucke f zu der verunreinigten mit dem Wasserdampfdrucke f' hinüberbringt, etwa durch isotherme Destillation, dann sind nur feste Phasen transportiert worden, ohne Veränderung der Lösung, und die Summe der elektrischen und der Destillationsarbeit muss gleich Null sein.

Da erstere $2\,F\,(\pi - \pi')$ ist, wo π und π' die elektromotorischen Kräfte des reinen und verunreinigten Elements bedeuten, so ist

$$2\,F\,(\pi - \pi') + 7\,RT\,ln\,\frac{f}{f'} = 0.$$

Der Unterschied der elektromotorischen Kraft solcher Elemente ist also nur von dem Wasserdampfdruckverhältnisse der beiden Lösungen abhängig. Diese Beziehung konnte durch Morse und Hindmarsh experimentell bestätigt werden.

Hat man nun aber nur kristallwasserfreie Bodenkörper, so wird das zweite Glied Null, folglich

$$\pi = \pi'$$

d. h. die elektromotorische Kraft eines aus zwei Elektroden zweiter Art mit gleichem Anion bestehenden Elements mit kristallwasserfreien Bodenkörpern ist vom Lösungsmittel unabhängig. Da, wie schon oben erwähnt wurde,

$$\pi = \frac{RT}{n} ln \frac{P}{P'}$$

ist, kann man auch sagen: das Verhältnis der Lösungstensionen ist vom Lösungsmittel unabhängig.

In einer etwas anderen, besonders durchsichtigen Form lassen sich diese Überlegungen bei Verwendung des Le-Chatelier'schen Prinzips darstellen. Bancroft[1]) war der erste, der von diesem Standpunkte aus das Verhalten von Ketten betrachtete, und er gelangte für die Kombination:

$$Hg \mid HgCl \mid KCl \mid AgCl \mid Ag$$

notwendig zum Resultate, dass die elektromotorische Kraft von der Konzentration des Zwischenelektrolyten unabhängig sein müsse, da beim Durchgange eines Stromes sich diese nicht ändert. Er scheute sich aber, diesen, auch experimentell bestätigten, Schluss zu verallgemeinern, da die Unabhängigkeit von der Konzentration bei einigen von Goodwin untersuchten Ketten mit *TlCl* und *TlBr* als Bodenkörper nicht statt hat. Nicht berücksichtigt hat er dabei, dass in den betreffenden Fällen Kombinationen mit verschiedenen Anionen auf beiden Seiten vorlagen, so dass bei den relativ grossen Löslichkeiten dieser Salze für kleine

[1]) The journ. of phys. chemistry 1898 S. 427.

Konzentrationen des Zwischenelektrolyten von einer Unveränderlichkeit der Konzentration beim Durchgange des Stromes nicht die Rede sein konnte.

Die Folgerung, dass die elektromotorische Kraft von der Konzentration des Zwischenelektrolyten unabhängig ist, besteht also mit Recht, und auch die von Luther betonte Unabhängigkeit von Zusätzen lässt sich auf diesem Wege leicht ableiten. Das Lösungsmittel wird ja beim Stromdurchgange überhaupt nicht geändert, wenn Kombinationen aus Elektroden zweiter Art mit gleichem Anion und mit kristallwasserfreien Bodenkörpern vorliegen; alle Veränderungen bestehen ausschliesslich in Vermehrung und Verminderung fester Phasen, es muss also auch die elektromotorische Kraft von der Zusammensetzung des Lösungsmittels unabhängig sein.

Hat man aber ein System mit einem kristallwasserhaltigen Bodenkörper, etwa ein Clark-Element, so tritt beim Schliessen derselben Verdünnung der Lösung auf der *Zn*-Seite ein. Hieraus lässt sich folgern, da ja stets ein Vorgang eintritt, der sich dem Zwange widersetzt, dass Wasserzusatz die elektromotorische Kraft des Elements steigern muss, Zusatz eines Fremdstoffes sie also vermindern — das oben schon erzielte Ergebnis.[1])

Die oben gegebene Betrachtungsweise nimmt dem von Luther gefundenen Satze das Überraschende, das ihm im ersten Augenblick anhaftet, besonders wenn man die Elemente vom Standpunkte der Phasenregel aus ansieht. Man könnte sich sonst wundern, dass die elektromotorische Kraft von Ketten mit Elektroden zweiter Art mit gleichem Anion konstant ist trotz der Einführung beliebig vieler indifferenter Stoffe in die flüssige Phase. Die Ursache ist einfach die, dass es sich nur um Veränderungen an festen

[1]) Es sind natürlich Kombinationen mit kristallwasserhaltigen Bodenkörpern denkbar, bei welchen die elektromotorische Kraft vom Lösungsmittel unabhängig ist, nämlich wenn sowohl der kathodische wie der anodische Depolarisator wasserhaltig sind. Die einzige Bedingung ist, dass sich die Phasenzusammensetzung bei Stromdurchgang nicht ändert.

Phasen handelt, deren freie Energie praktisch konstant und von der Zusammensetzung der umgebenden Phasen unabhängig ist. Nur soweit als dies tatsächlich der Fall ist und die Löslichkeit von anderen Stoffen in den festen Phasen vernachlässigt werden kann, reicht die Gültigkeit des Luther'schen Satzes.

Es mögen an dieser Stelle einige Bemerkungen hinzugefügt werden über die Betrachtung der galvanischen Elemente als chemische Systeme vom Standpunkte der Phasenregel aus. Gegenüber der zuerst von Nernst hierüber gegebenen Anschauung[1]) betont Bancroft[2]) mit Recht, dass die elektromotorische Kraft als dritte Variable neben Druck und Temperatur berücksichtigt werden müsse, bezw. dass durch Einführung halbdurchlässiger Wände und damit neuer Bedingungen für die Erhaltung des Gleichgewichts gesorgt werden soll. Reinders[3]) ging ganz von der Betrachtung der gesamten Elemente als chemische Gleichgewichtssysteme ab, da die Lösung nicht die Bedingung der Phase erfüllt, d. h. nicht als chemisch und physikalisch homogen betrachtet werden kann; denn stets ist, um bei den Elementen mit Elektroden zweiter Art zu bleiben, die Anode mit einem Salze, die Kathode mit einem anderen resp. beiden gesättigt, so dass stets eine Diffusion in Rücksicht zu ziehen ist; nur die einzelnen Elektrodenräume dürfen nach Reinders vom Standpunkte der Phasenregel aus angesehen werden.

Man kann nun doch zu der Nernst-Bancroft'schen Anschauungsweise zurückkehren, wenn man folgendes annimmt: Die ganze Lösung sei mit beiden Salzen gesättigt, nur sei die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung des kathodischen Salzes durch das Anodenmetall durch einen negativen Katalysator stark vermindert resp. auf nahezu Null herabgesetzt. Das Anodenmetall steht also nach wie vor nur mit seinem Kation in elektrolyti-

[1]) Lehrbuch der theor. Chemie.

[2]) loco cit.

[3]) Zeitschrift für phys. Ch. **42** (1903) S. 225.

scher Wechselwirkung und die Homogenität der Lösung bleibt gewahrt. Dass diese Einführung eines negativen Katalysators keine Willkür bedeutet und dass man so nicht etwa unberechtigt dort von einem Gleichgewichte spricht, wo keins vorliegt, erhellt daraus, dass es durchaus von der Geschwindigkeit unserer Messmethode im Vergleich zu der der Vorgänge selbst abhängt, ob ein Gebilde als im Gleichgewichte befindlich, oder nicht, angesehen werden darf. Man braucht ja nur daran zu denken, dass, umgekehrt, durch geeignete positive Katalysatoren Gleichgewichte zwischen unbeständigen Stoffen verwirklicht worden sind, die sonst nicht zur Geltung kommen, weil sich die Stoffe zu rasch zersetzen.[1])

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war also, die Nernst-Luthersche Theorie von der Unabhängigkeit der Elemente mit Elektroden zweiter Art mit gleichem Anion von der Konzentration des Zwischenelektrolyten, der Natur seines Kations und Fremdstoffzusätzen zu prüfen. Da diese Sätze auf energetischer Grundlage ruhen, so werden etwaige Abweichungen nicht prinzipieller Natur sein, sondern werden sich leicht als besondere Störungen erkennen und beseitigen lassen. Dies nebst dem Theoretischen bildet den ersten Teil der Arbeit.[2])

Es ist einleuchtend, dass die Unabhängigkeit von so vielen Faktoren solche Elemente besonders für Normalelemente geeignet macht, es wird deshalb im zweiten Teile ein Typus dieser Art auf seine Brauchbarkeit als Normalelement untersucht. Bei dieser Gelegenheit wird eine für solche Präzisionsmessungen besonders geeignete Kompensationsmethode und das Verhalten einiger Amalgame beschrieben.

---

[1]) Turbuba, Z. f. phys. Ch. **38** (1901), S. 505.

[2]) In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat Herr Brönsted (Z. ph. Ch. **50** [1905], S. 481) die Unabhängigkeit der Kette *Ag - Cl' - Hg* von der Konzentration des Zwischenelektrolyten und vom Lösungsmittel gefunden.

2. Experimentelle Prüfung der Theorie von der Unabhängigkeit der Elemente mit Elektroden zweiter Art von Lösungsmittel, Konzentration und Kationnatur des Zwischenelektrolyten.

Die Messungen wurden nach der Du-Bois-Reymond'schen Methode ausgeführt. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer nach Ostwald. Was den Aufbau der Elemente anbetrifft, so will ich, da dieser bei allen untersuchten Ketten auf ganz analoge Weise ausgeführt wurde, der Klarheit wegen, die Beschreibung der Zusammenstellung der Kette $Hg \mid HgCl \mid KCl \mid PbCl_2 \mid Pb$ als Beispiel angeben.

Auf den Boden eines von den Schenkeln eines H-förmigen Gefässes, welche unten eingeschmolzene Platindrähte tragen, wurde chemisch reines Quecksilber, auf den Boden des anderen Bleiamalgam eingeführt. Das Amalgam wurde stets in homogenem Zustande eingetragen. (Da ich zweiphasiges Bleiamalgam benutzte, so wurde dieses vor dem Eintragen durch Erwärmen verflüssigt.) Dann wurden beide Schenkel auf folgende Weise gefüllt:

Anodische Seite (Bleiseite). Die KCl-Lösung wurde in einem kleinen Erlenmeyer mit Bleichlorid kräftig durchgeschüttelt. Nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, wurde die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit einer neuen Portion der KCl-Lösung ausgeschüttelt, welche nochmals abgegossen wurde, und endlich nach dritter Füllung und etwa zehnminutenlangem Schütteln, welches für die Sättigung der KCl-Lösung mit Bleichlorid ausreichend ist, wurde das Ganze ca. 15 Minuten lang sich selbst überlassen.

Dasselbe Verfahren wurde auf der kathodischen Seite (Quecksilber-Seite) angewandt, nur mit dem Unterschiede, dass hier die KCl-Lösung nicht nur mit $HgCl$, sondern auch mit $PbCl_2$ geschüttelt wurde. (Der Grund dieses Verfahrens wird später seine Besprechung finden.)

Nachdem sich die Niederschläge in beiden Kölbchen vollständig zu Boden gesetzt hatten, wurden die klaren Lösungen in zwei reine trockne Kölbchen abgegossen, der $PbCl_2$-Brei über das Bleiamalgam, das Gemisch von $HgCl$ mit $PbCl_2$ über das Quecksilber geschichtet und endlich die beiden klaren Flüssigkeiten gleichzeitig in die entsprechenden Schenkel eingegossen. Dieses Verfahren gewährt die Sicherheit, dass alle an den Depolarisatoren etwa haftende lösliche Verunreinigungen entfernt werden. Schliesslich wurden die Elemente mit Kork und Paraffin verschlossen und zu je sechs auf Brettchen angeklemmt. Um möglichst vergleichbare Werte der Spannung zu haben, wurden alle Ketten von demselben Typus, also z. B. alle *Hg-Cl-Pb*-Ketten möglichst unter denselben Umständen gleichzeitig aufgebaut.

Alle Materialien wurden von Merck bezogen. Die Amalgame wurden durch Zusammenschmelzen der Bestandteile hergestellt (*Pb* und *Tl* wurden als Plumbum resp. Thallium metal. in bac. bezogen).

In der Tabelle 1 finden sich nicht die absoluten Werte der elektromotorischen Kräfte, die ja zunächst ohne Interesse sind, sondern es sind die Abweichungen vom Werte der Ketten mit normaler wässriger *Na*-Lösung angegeben, deren elektromotorische Kraft gleich Null angenommen wurde.

Tabelle 1.

Hg-$\overline{Cl}$-Pb-Ketten.					π-Dif. in Millivolt.
$Hg, HgCl$	1 Norm.	$NaCl$	$PbCl_2, Pb$		0.0
„ „	$^1/_{10}$ „	„	„	„	+ 0.6
„ „	$^1/_{100}$ „	„	„	„	+ 1.6
„ „	$^1/_{10}$ „	KCl	„	„	+ 0.4
„ „	1 „	HCl	„	„	+ 0.0
„ „	$^1/_{10}$ „	„	„	„	+ 0.6
„ „	50% $^1/_{10}$ „	$NaCl + 50\%\ C_2H_5OH$	„	„	+ 0.2
„ „	50% $^1/_{10}$ „	$NaCl + 50\%\ C_2H_5OH + NaNO_3$	„	„	- 0.4

Fortsetzung von Tabelle 1.

						π-Dif. in Millvolt.
Hg-$\overline{Cl}$-Tl-Ketten.						
$Hg, HgCl$		1 Norm.	$NaCl$	$TlCl, Tl$		0.0
„ „		$^1/_2$ „	„	„ „		0.0
„ „		$^1/_{10}$ „	„	„ „		+ 0.2
„ „		$^1/_{100}$ „	„	„ „		+ 0.8
„ „		$^1/_{10}$ „	HCl	„ „		+ 0.4
„ „		$^1/_{10}$ „	KCl	„ „		0.0
„ „	50 %	$^1/_{10}$ „	$NaCl + 50\,\%\ C_2H_5OH$	„ „		+ 0.3
„ „	50 %	$^1/_{10}$ „	$KCl + 50\,\%\ C_2H_5OH + NaNO_3$	„ „		— 0.5
„ „	50 %	1 „	$NaCl + 50\,\%\ (CH_3)_2CO$	„ „		+ 0.2
Hg-$\overline{\overline{SO}}_4$-Tl-Ketten.						
Hg, Hg_2SO_4		1 Norm.	Na_2SO_4	Tl_2SO_4, Tl		0.0
„ „		$^1/_{10}$ „	„	„ „		+ 0.3
„ „		$^1/_{100}$ „	„	„ „		+ 1.1
Hg-$\overline{Br}$-Tl-Ketten.						
$Hg, HgBr$		1 Norm.	$NaBr$	$TlBr, Tl$		0.0
„ „		$^1/_{10}$ „	„	„ „		0.0
„ „	50 %	$^1/_{10}$ „	$NaBr + 50\,\%\ C_2H_5OH$	„ „		— 0.8
„ „	50 %	$^1/_{10}$ „	$NaBr + 50\,\%\ C_2H_5OH + NaNO_3$	„ „		— 0.4
Hg-$\overline{\overline{SO}}_4$-Pb-Ketten.					Vers. I.	Vers. II.
Hg, Hg_2SO_4		1 Norm.	Na_2SO_4	$PbSO_4, Pb$	0.0	0.0
„ „		$^1/_{10}$ „	„	„ „	0.0	+ 0.8
„ „		$^1/_{100}$ „	„	„ „	— 15.2	— 13.8
Pb-$\overline{Br}$-Tl-Ketten.						
$Pb, PbBr_2$		1 Norm.	$NaBr$	$TlBr, Tl$	0.0	0.0
„ „		$^1/_{10}$ „	„	„ „	+ 0.6	+ 0.3
„ „		$^1/_{100}$ „	„	„ „	— 18.1	— 16.4

3. Scheinbare Abweichungen von der Theorie und ihre Ursachen.

Während der grösste Teil der gemessenen Ketten nur sehr kleine Abweichungen aufweist, sind die Abweichungen bei den Ketten *Hg-$\overline{\overline{SO}}_4$-Pb* und *Pb-$\overline{Br}$-Tl* so gross, dass sie zu Bedenken über die Allgemeingültigkeit der Theorie Anlass geben könnten.

Dieses Bedenken wäre aber nur dann berechtigt, wenn wir nach sorgfältiger Untersuchung die feste Überzeugung gewinnen würden, dass in allen unseren Ketten, die von der Theorie für ihre Gültigkeit gemachten Voraussetzungen tatsächlich erfüllt sind. Nun ist dies, wie gleich bewiesen wird, nicht der Fall und, es sei gleich an dieser Stelle hinzugefügt, diese gestellten Voraussetzungen können wohl praktisch mit einem grösseren oder geringeren Grade, theoretisch aber überhaupt nicht erfüllt werden. Man kann sich im günstigsten Falle dem idealen Zustande asymptotisch nähern.

Die erste, schon am Anfange dieser Arbeit erwähnte Voraussetzung war die, dass die Konzentration des Anions im ganzen Elemente eine gleiche sein muss. Ist dies nicht der Fall, so entsteht eine Anionkonzentrationskette, welche die elektromotorische Kraft des Elements in dem einen oder anderen Sinne beeinflussen wird. Wie weit ist nun diese Bedingung in den erwähnten Ketten erfüllt?

Vergegenwärtigt man sich, wie die Elemente aufgebaut waren, nämlich in der Weise, dass die anodische Lösung mit einem Depolarisator, die kathodische mit beiden gesättigt wurde, so sieht man sofort, dass die Löslichkeit des kathodischen Depolarisators hier eine entscheidende Rolle spielt. Ist er im Vergleich zum anodischen schwerlöslich, wie z. B. das Kalomel in der *Hg-$\overline{Cl}$-Pb*-Kette, so können wir die Lösung des Zwischenelektrolyten sehr stark verdünnen, ohne eine beträchtliche Änderung in der Gleichmässigkeit der Anionverteilung in der Kette befürchten zu müssen. Die gut mit der Theorie übereinstimmenden Werte

der Ketten *Hg-Cl-Pb*, *Hg-Cl-Tl* und *Hg-$\bar{S}O_4$-Tl* bestätigen diese Annahme. Diese Übereinstimmung ist aber auch bei äusserst konzentrierten Lösungen des Zwischenelektrolyten zu erwarten, vorausgesetzt dass keine Komplexbildungen mit dem Salze der Kathode eintreten. Und tatsächlich, wie im zweiten Teile dieser Arbeit erörtert wird, zeigen die *Hg-$\bar{C}l$-Pb*-Ketten mit 4fach normaler und $^2/_{10}$ normaler Lösungen bis auf ein paar Dezimillivolt übereinstimmende Werte.

Ist aber der kathodische Depolarisator leicht löslich im Vergleich zum anodischen, so wächst bei wachsender Verdünnung des Zwischenelektrolyten auch das Verhältnis der Anionkonzentrationen in beiden Schenkeln. Eine leichte Überlegung ergibt, dass das Verdünnen der Zwischenelektrolytlösung in diesem Falle die elektromotorische Kraft vermindern muss. Die Ketten *Hg-$S\bar{\bar{O}}_4$-Pb* und *Pb-Br-Tl* stellen ein Beispiel solcher Verhältnisse dar. In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeiten der angewandten Depolarisatorsalze der Übersichtlichkeit wegen zusammengestellt.

Tabelle 2.

	Temperatur	Löslichkeit *g*-Salz in 1 Lit. H_2O
$HgCl$[1])	18°	0.0031
Hg_2SO_4[2])	25°	0.5808
$PbCl_2$[3])	19.95°	9.6130
$PbBr_2$[4])	19.96°	8.3420
$PbSO_4$[5])	24.95°	0.0440
$TlCl$[6])	19.96°	3.2560
$TlBr$[7])	20.06°	0.4760
Tl_2SO_4	18°	48.0700

Es folgt aus dem Obengesagten, dass die Erlangung einer vollkommenen Gleichmässigkeit der Anionverteilung in der

[1]) Kohlrausch und Rose.
[2]) Drucker, Z. für anorg. Ch. **28**, S. 361.
[3]) [4]) [5]) [6]) [7]) W. Böttger, Z. für ph. Ch. **46** (1903), S. 521.

Kette streng genommen ein Ding der Unmöglichkeit ist. Man gelangt höchstens zu so kleinen Werten der Abweichungen, dass sie vernachlässigt werden können.

Ich will für einen speziellen Fall, welcher sich leicht verallgemeinern lässt, die Berechnung des Einflusses der ungleichmässigen Anionverteilung auf die Spannung der Kette, insbesondere in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Zwischenelektrolyten, durchführen.

Ich wähle zur Betrachtung die Kette:

$$Hg,\ Hg\ Cl \text{ ——— } KCl \text{ ——— } Tl\ Cl,\ Tl$$

Hg-Seite | Tl-Seite

weil sich hier die Rechnung wegen der Einwertigkeit des Thallo- und Merkuroions besonders einfach und durchsichtig gestaltet.

Die Konzentration des Chlorions ist:

auf der Tl-Seite $C_{\mathrm{I}} = K^+ + Tl^+$ . . . . . (1)

„ „ Hg-Seite $C_{\mathrm{II}} = K^+ + Tl^+ + Hg^+$ . . . (2)

wo K^+, Tl^+ und Hg^+ die Konzentrationen der Kalium-, Thallo- und Merkuroionen bedeuten.

Ferner gelten die Beziehungen:

$Tl^+ \times Cl = (TlCl)$, wo $(TlCl)$ das Löslichkeitsprodukt des $TlCl$ bezeichnet und $Tl^+ \times (K^+ + Tl^+) = (TlCl)$.

Da K^+ im Vergleich zu Tl^+ sehr gross angenommen wird, so kann geschrieben werden:

$$Tl^+ \times K^+ = (TlCl) \text{ oder } Tl^+ = \frac{(TlCl)}{K^+}.$$

Setzen wir diesen Wert für Tl^+ in die Gleichung (1) ein, so erhalten wir für die $\overline{Cl}$-Konzentration auf der Thalliumseite den Ausdruck:

$$C_{\mathrm{I}} = K^+ + \frac{(TlCl)}{K^+} \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (3)$$

Dieselben Überlegungen gelten auch für die Quecksilberseite. Auch hier ist $Hg^+ \times \overline{Cl} = (HgCl)$ gleich dem Löslichkeitsprodukte des Kalomels und

$$(K^+ + Tl^+ + Hg^+) \times Hg^+ = (HgCl)$$

und, indem wir $Tl^+ + Hg^+$ aus dem oben angegebenen Grunde neben K^+ vernachlässigen, erhalten wir

$$Hg^+ = \frac{(HgCl)}{K^-}.$$

Setzen wir die Werte für Tl^+ und Hg^+ in die Gleichung (2) ein, so ist die Konzentration des Chlorions auf der Quecksilberseite:

$$C_{II} = K^+ + \frac{(TlCl)}{K^+} + \frac{(HgCl_2)}{K^+} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die elektromotorische Kraft der Anionkonzentrationskette ist also bei 25° C. gleich:

$$\pi = 0.0059 \; lg \frac{C_{II}}{C_I} = 0.0059 \; lg \left(1 + \frac{(HgCl)}{(K^-)^2 + (TlCl_2)}\right)$$

und da $\frac{(HgCl)}{(K^-)^2 + (TlCl_2)}$ im Vergleich zu 1 sehr klein ist, so können wir schreiben:

$$\pi = 0.0059 \frac{(HgCl)}{(K^+)^2 + (TlCl)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Es soll noch in dieser Stelle der Einfluss der Bildung eines Komplexes berücksichtigt werden. Nehmen wir mit Sherill[1]) an, wir hätten auf der Hg-Seite mit folgendem Gleichgewichte zu tun:

$$HgCl_4 \quad a(Cl)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Indem sich aus dem Kalomel und dem Chlorion ein Komplex nach den Gleichungen:

$$2 \; HgCl \rightleftarrows Hg + HgCl_2 \text{ und}$$
$$HgCl_2 + 2 \; \overline{\overline{Cl}} \rightleftarrows Hg\overline{\overline{Cl}}_4$$

bildet.

In diesem Falle würde die Konzentration des Chlorions in der Kette auf der Quecksilberseite:

$$C_{II} = K^+ + Tl^+ + Hg^+ - {}^1/_2 \; Hg\overline{\overline{Cl}}_4$$

sein. Setzen wir in dieser Gleichung für $Hg\overline{\overline{Cl}}_4$ dessen Wert aus der Gleichung (6) ein und berücksichtigen dabei, dass K^+ an Stelle von $\overline{Cl}$ gesetzt werden kann, so ist:

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. **43** (1903), S. 705.

$$(K^+ + Tl^+ + Hg^- - \frac{a(K^+)^2}{2}$$

und die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ist gleich

$$\pi = 0{,}0059 \log \left(1 + \frac{2(HgCl) + a(K^+)^3}{2(K^+)^2 + 2(TlCl)}\right) \text{ oder}$$

$$\pi = 0{,}0059 \frac{2(HgCl) + a(K^+)^3}{2(K^+)^2 + 2(TlCl)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Da a (die Komplexkonstante) in jedem einzelnen Falle bekannt ist, indem sie sich aus der Formel:

$$a = \frac{c}{(a - 2c)^2}$$

berechnet, wo c die Löslichkeit des *HgCl* und a die Konzentration der zugesetzten *KCl*-Lösung ist, so ist man imstande, für jede Konzentration des *KCl* den entsprechenden Wert von a zu finden.

Durch Einsetzen der betreffenden Zahlen kann π bestimmt werden. Da sich aber dabei für die Kette *Hg-Cl-Tl* unmessbar kleine Werte ergeben, so soll ihre Anführung an dieser Stelle unterlassen werden.

Die zweite stillschweigende Voraussetzung, welche die Theorie für die Bewahrung ihrer Gültigkeit stellt, ist die Abwesenheit von Diffusionspotentialen im Innern der Kette. Auch diese Bedingung kann, theoretisch gesprochen, niemals erfüllt werden. Es wird in jedem Elemente eine unter Umständen äusserst kleine, aber ununterbrochene Diffusion des gelösten Depolarisatorsalzes von der Kathode zur Anode stattfinden. Betrachten wir z. B. die *Hg-Cl-Pb*-Kette. Das gelöste Merkurochlorid diffundiert hier fortwährend zur Anode und wird an der Oberfläche des Bleiamalgams sofort zu metallischem Quecksilber nach der Gleichung $2\,HgCl + Pb = PbCl_2 + 2\,Hg$ reduziert. Deshalb hat auch die Sättigung der anodischen Seite mit dem Salze der Kathode keinen Zweck. Die Konzentration des kathodischen Salzes wird immer an der Metalloberfläche der Anode fast Null bleiben.

Da die Grösse der Diffusionspotentiale durch das Konzentrationsverhältnis des Salzes in beiden Elementschenkeln bestimmt wird, so ist auch hier die Löslichkeit des kathodischen Depolarisators von entscheidender Bedeutung.

Ich will an dieser Stelle auf einen besonderen Fall aufmerksam machen. Da das Wasserstoffion und das Hydroxylion die grössten Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen und, wie bekannt, der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und Anions für die Grösse der Diffusionspotentiale neben der Konzentration massgebend ist, so können erhebliche Änderungen der elektromotorischen Kraft einer Kette dann auftreten, wenn bei grosser Verdünnung der Zwischenelektrolytlösung eine hydrolytische Spaltung des Depolarisatorsalzes erfolgt. Auch hier handelt es sich nur um den Depolarisator der Kathode (weil ja, woran noch einmal erinnert werden soll, beide Schenkel mit dem anodischen Salze geschüttelt werden). Im allgemeinen wird jeder Vorgang störend wirken, welcher die Bildung von *H*- resp. *OH*-Ionen zur Folge hat. Der letzte Fall kann dann eintreten, wenn das Metall der Anode das Wasser merklich zersetzt. Dies lässt sich bis zu einem gewissen Grade bei *Tl* vermuten.

Fassen wir das Obengesagte kurz zusammen, so ergibt sich folgendes: Die scheinbaren Abweichungen von der Nernst-Luther'schen Theorie haben ihre Ursachen 1. in der ungleichmässigen Anionverteilung in der Kette und 2. in dem Auftreten von Diffusionspotentialen.

Was den ersten Punkt anbetrifft, so sind, wenn der Depolarisator der Kathode sehr schwer löslich und dabei schwerer löslich, wie derjenige der Anode ist, die Abweichungen im allgemeinen klein. Die elektromotorische Kraft solcher Ketten ist von der Konzentration der Zwischenelektrolytlösung unabhängig.

Ist das Verhältnis der Löslichkeiten der Depolarisatoren umgekehrt, so muss bei steigender Verdünnung der Zwischenelektrolytlösung die elektromotorische Kraft der Kette fallen.

Bildet der Depolarisator der Anode einen Komplex mit dem Zwischenelektrolyten, so bleibt dies ohne Einfluss auf die Spannung der Kette. Wird dagegen ein solcher Komplex an der Kathode gebildet, so muss wegen der dadurch bewirkten Verminderung der Anionkonzentration an der Kathode — die elektromotorische Kraft der Kette grösser werden. (Was in diesem Falle die freiwillige Depolarisation anbetrifft, so ist zu bemerken, dass hier noch der gebildete Komplex von der Kathode zur Anode diffundiert.)

Was den zweiten Punkt, den Einfluss der Diffusionspotentiale anbetrifft, so soll die Hydrolyse sehr bedeutende Störungen hervorbringen. Hydrolyse des anodischen Salzes bleibt ohne Wirkung, die Hydrolyse des kathodischen muss bei steigender Verdünnung die elektromotorische Kraft der Kette herabsetzen. Die Spannung einer Kette wird auch dann vermindert, wenn durch Zersetzen des H_2O durch das Anodenmetall eine OH-Diffusionskette gebildet wird.[1])

4. Beseitigung störender Einflüsse.

Sind die Ursachen der scheinbaren Abweichungen von der Theorie festgestellt, so bleibt für praktische Zwecke nichts anderes übrig, als sich nach Mitteln umzusehen, welche diese störenden Faktoren auf möglichst kleine Werte zu bringen erlauben. Es sei gleich von vornherein bemerkt, dass in den meisten Fällen alle besprochenen Abweichungsursachen gleichzeitig vorhanden sind. Ist der kathodische Depolarisator im Vergleich zum anodischen leicht löslich, so bilden sich: 1. eine Anionkonzentrationskette, 2. eine Diffusionskette durch Wanderung des kathodischen Salzes zu der Metalloberfläche der Anode und 3., da die Depolarisatoren der Kathode meist Salze schwacher Basen sind, eine durch Hydrolyse des Salzes erzeugte

[1]) Die Hydrolyse des anodischen Depolarisators scheint doch einen gewissen Einfluss besonders auf die Konstanz der Ketten zu üben. Näheres darüber im zweiten Teil dieser Arbeit.

Wasserstoffdiffusionskette. Diese Summation der Störungen erklärt die schlechte Reproduzierbarkeit, Inkonstanz usw. solcher Ketten, wie die erwähnten *Hg-SO_4-Pb-* und *Pb-Br-Tl-*Ketten.

Man wird zunächst bei der Herstellung solcher Elemente in erster Linie für eine ziemlich konzentrierte Lösung des Zwischenelektrolyten sorgen. Es wird dadurch nicht nur die Spannung der Anionkonzentrationskette auf einen verschwindend kleinen Wert gebracht, sondern es wird auch die elektromotorische Kraft der Kathodensalzdiffusionskette vermindert, indem die Löslichkeit des Kathodensalzes durch den gleichionigen Zusatz herabgesetzt wird. Ist der kathodische Depolarisator ein Salz einer schwachen Base, welches hydrolytisch spaltbar ist, so setzt man am zweckmässigsten ein bestimmtes Säurequantum der Zwischenelektrolytlösung zu. Nimmt man dabei die Säure, welche dasselbe Anion liefert wie das Kathodensalz, so werden auf die Verminderung der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffdiffusionskette zwei Faktoren wirken: 1. die gleichmässige Wasserstoffionverteilung in der Kette und 2. die Verminderung sowohl der Löslichkeit wie auch der hydrolytischen Dissotiation des Kathodensalzes.

Was schliesslich speziell die dauernde innere Entladung durch Diffusion anbetrifft, so können wir sie dadurch vermindern, dass man das Röhrchen, welches die beiden Schenkel des Rayleigh'schen *H*-Gefässes verbindet, möglichst schmal und lang macht. Da selbstverständlich der Widerstand der Kette dadurch vergrössert wird, so muss jedesmal das Experiment entscheiden, wie weit man damit gehen kann.

Zweiter Teil.

In diesem Teile sind, wie erwähnt, die Resultate meiner Präzisionsmessungen, die ich an einigen Ketten ausgeführt habe, zusammengestellt. Bevor ich zu der Besprechung der dazu angewandten Methode übergehe, will ich in wenigen Worten das Wichtigste über die benutzten Materialien, Elementgefässe usw. berichten.

1. Materialien.

Der grösste Teil der Materialien wurde als chemisch rein von E. Merck bezogen und direkt angewandt. Das Quecksilber reinigte ich nach der allgemein benutzten Methode durch längeres Schütteln mit Merkuronitratlösung und gründliches Auswaschen mit destilliertem Wasser. Bei der Prüfung der Elemente auf ihre Reproduzierbarkeit benutzte ich die Materialien von Merck, Kahlbaum und solche, die von mir selbst auf folgende Weise hergestellt waren:

Das Bleiamalgam wurde durch Elektrolyse einer sehr reinen Bleinitratlösung gewonnen, wobei reines Quecksilber als Kathode diente.

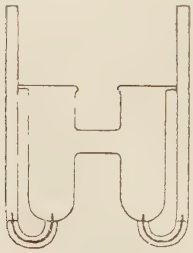
Bleichlorid stellte ich durch Fällen einer Bleinitratlösung mit Natriumchloridlösung dar.

Merkurochlorid — durch Fällen einer Merkuronitratlösung mit *NaCl*.

Thallochlorid. Metallisches Thallium wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung mit überschüssigem Natriumkarbonat versetzt, dabei werden alle etwa vorhandenen Schwermetalle gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert (das von Merck bezogene Thallium in Stangen ergab nur Spuren von Verunreinigungen) und aus der klaren Lösung das Thallochlorid mit *NaCl* gefällt, gut ausgewaschen und getrocknet.

2. Elementgefässe.

Für die in diesem Abschnitte angeführten Messungen, welche die Anwendung eines Thermostaten erforderten, mussten natürlich die *H*-Gefässe mit seitlich angebrachten, mit Quecksilber gefüllten Glasröhrchen, in welche die Platindrähte eingeschmolzen waren, versehen werden (Figur 2). In den Fällen, in denen die Elementgefässe wiederholt benutzt wurden, reinigte ich die eingeschmolzenen Platindrähte mit der grössten Sorgfalt. Sie wurden mehrere Male mit Säuren behandelt und schliesslich wurde an ihnen ca. 10 Minuten lang elektrolytisch Sauerstoff entwickelt, um die letzten Spuren von Metallen zu oxydieren.



Figur 2.

3. Methode der Messungen.

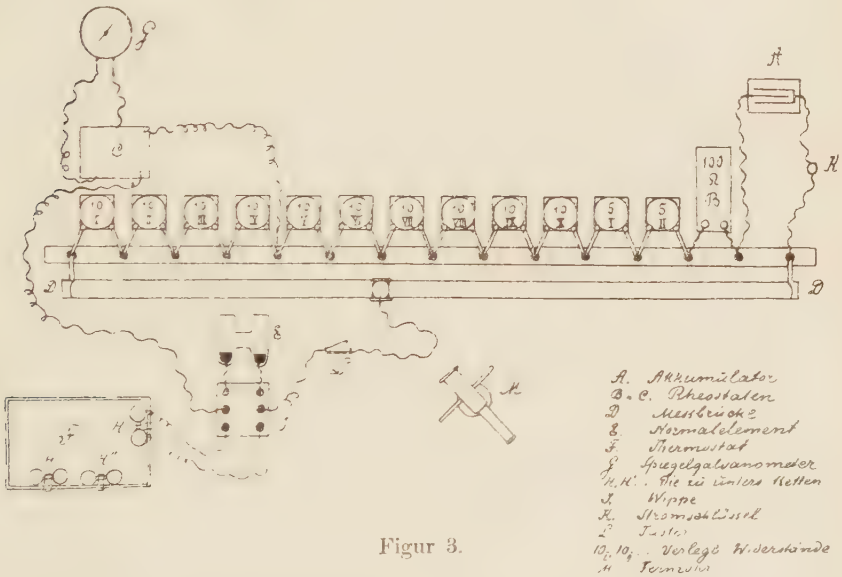
Alle Messungen wurden nach der Kompensationsmethode von Du-Bois-Reymond ausgeführt. Bei den Vorversuchen, die bis ca. 1 Millivolt genau gemacht wurden, benutzte ich einfach als Messbrücke einen 1 Meter langen, aufgespannten Platiniridiumdraht; bei genaueren Messungen, wo ich noch 0,5 Dezimillivolts schätzen wollte, musste ich ein anderes Verfahren wählen.

Für genaue Messungen werden meistens teure Kompensatoren benutzt, die ebenfalls auf dem Prinzip von Du-Bois-Reymond beruhen.

Es schien mir wichtig genug, den Versuch zu machen, die teueren Kompensatoren durch einen selbst angefertigten Apparat zu ersetzen, der aber die gleiche Messungsgenauigkeit gestattet. Wie weiter unten ausgeführt wird, ist es mir in der Tat gelungen, mit Hilfsmitteln, die in jedem Laboratorium vorhanden sein dürften, den gewünschten Zweck zu erreichen. Der wesentlichste Unterschied gegenüber den fest montierten Kompensationsapparaten besteht darin, dass die Widerstände einzeln zerlegbar sind, wodurch ein bequemer und genauer gegenseitiger Vergleich (durch

Substitution) nach der Kompensationsmethode ermöglicht wird. Ich lasse die Beschreibung des Apparates hier kurz folgen.

Um den, für bequeme Schätzungen von 0,5 Dezimillivolt, auf der Messbrücke erforderlichen Potentialabfall von ca. 1 Dezimillivolt pro 1 Millimeter zu erzielen, wurde ein Akkumulator von ca. 2 Volt Spannung im ganzen mit 220 Ohm Widerstand geschlossen. Davon bildeten 100 Ohm



Figur 3.

ein Rheostatenwiderstand, 10 Ohm — die genau auf diesen Wert durch Nebenschluss gebrachte Messbrücke und die übrigen 110 Ohm bestanden aus einzelnen Widerständen, nämlich aus 10 zu 10 und 2 zu 5 Ohm. Die Figur 3 zeigt den zusammengestellten Apparat.

Die 10 und 5 Ohm-Widerstände bestanden aus auf Holzrollen aufgewickelten Manganindraht. Die Enden der Drähte wurden an gut amalgamierte dicke Kupferbügel angelötet, welche in auf einer Holzplatte befindliche Quecksilbernäpfe tauchten und auf solche Weise eine widerstandsfreie Verbindung ermöglichten.

Die eigentliche Messbrücke bestand aus einem 1 Meter langen aufgespannten Platiniridiumdraht. Da er einen ziemlich grossen Temperaturkoeffizienten besitzt, so wollte ich ihn anfangs durch einen Manganindraht ersetzen, welcher galvanisch vergoldet bezw. verplatiniert wurde. Prinzipiell ist das Verfahren anwendbar. Ich fand den Temperaturkoeffizienten eines Manganindrahtes von ca. 20 Ohm Widerstand pro Meter nach Vergoldung gleich $\frac{d\sigma}{\sigma dt} = 0.000087$, nach Verplatinierung $= 0.00000175$, also praktisch Null. Und doch musste ich nach einigen Versuchen zum Platiniridiumdraht zurückkehren, weil der Gold- resp. Platinüberzug an einzelnen Stellen leicht abblättert, und dann ist man natürlich der Gefahr ausgesetzt, sehr beträchtliche Fehler zu begehen, da das blossgelegte Manganin, indem es sich oxydiert, leicht zu Kontaktverlusten führen kann. Man kann natürlich diese Gefahr vermeiden, indem man die ganze Brücke in ein Ölbad bringt; es erwies sich aber, dass auch die Anwendung eines Platiniridiumdrahtes auf die Genauigkeit der Messungen keinen merklichen Einfluss ausübt.

Der gespannte Platiniridiumdraht hatte einen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes $\frac{ds}{sdt} = 0.002$. Da sein Widerstand 16 Ohm betrug, so musste der zu ihm parallel geschaltete Manganindrahtwiderstand ca. 26.6 Ohm haben, damit der Gesamtwiderstand der Brücke 10 Ohm wird. Hierdurch sinkt bereits der Temperaturkoeffizient des kombinierten Messdrahtes auf ca. $\frac{dS}{Sdt} = 0.0012$, d. h. eine Temperaturänderung pro 1°C. ist äquivalent einer Verlängerung resp. Verkürzung des Messdrahtes um 1,2 Millimeter, oder einer Änderung des Potentialabfalles auf dem ganzen Drahte um 0.00012 Volt. An und für sich kommt die Temperatur des Drahtes nicht in Frage, weil der Widerstand des kombinierten Messdrahtes bei jeder Kontrolle mitbestimmt wird. Störend konnten nur Temperaturänderungen zwischen der

Kontrolle und den Messungen sein. Der Fehler kann noch verringert werden dadurch, dass man stets einen möglichst kleinen Teil des Messdrahtes zur Messung benutzt. Aus der weiter unten genau beschriebenen Art der Messung lässt sich leicht ersehen, dass die Fehler der absoluten Messungen bei einem Temperaturfehler von 1° C. stets unterhalb 0.00005 Volt gehalten werden können.

Durch sorgfältige Beobachtung der Zimmertemperatur, sowie durch eine Kontrolle des Messdrahtes vor und nach jeder absoluten Messung, lässt sich der Fehler noch weiter herabsetzen.

Bei den von mir zumeist durchgeführten Messungen von kleinen Differenzwerten kann die Änderung des Widerstandes der Messbrücke ausser Betracht gelassen werden.

Der Brückenkontakt bestand, um die Ablesung möglichst scharf ausführen zu können, aus einem in einem Hartgummirahmen queraufgespannten dünnen Platindraht. Auf solche Weise konnte ich 0.2 Millimeter schätzen und bei Benutzung einer Lupe sogar 0.1 Millimeter.

Um Schraubenverbindungen zu vermeiden, wurden an beiden Enden der Brücke dicke Kupferbügel angelötet. Ihre Enden, welche in Quecksilbernäpfe tauchten, wurden gut amalgamiert.

Kontrolle des Apparates. Da der Akkumulator im ganzen mit 220 Ohm geschlossen wird, so ist beim Akkumulator = ca. 2 Volt, der Potentialabfall auf einem Ohm gleich ca. 0.01 Volt, also auf einen Millimeter der Brücke gleich ca. 0.0001 Volt (Brücke = rund 10 Ohm). Das Kadmiumelement wird also mit ca. 112 Ohm kompensiert. Wenn wir nun den 100 Ohm grossen Rheostatenwiderstand unmittelbar an das eine Ende der Messbrücke anbringen, so wird das Kadmium-Normalelement kompensiert, wenn wir dem Rheostaten noch die beiden 5 Ohm-Widerstände anschliessen, mit ca. 20 cm der Messbrücke. Wenn wir an den Rheostaten nicht beide, sondern nur einen 5 Ohm-

Widerstand anbringen, so erhalten wir auf der Brücke einen zweiten Punkt, bei welchem das Normalelement kompensiert wird und dessen Abstand von dem ersten einen Teil des Messdrahtes repräsentiert, der einen Widerstand besitzt, welcher dem des herausgenommenen 5 Ohm-Widerstandes gleich ist (Figur 4).

Figur 4.

Dieser Wert muss zuerst bestimmt werden, und mit den 5 Ohm-Widerständen soll überhaupt die Kontrolle beginnen, wie es aus folgendem klar wird.

Einer von den 10 Ohm-Widerständen wird willkürlich gleich 10 Ohm angenommen, z. B. 10_{I} und das Normalelement wird abwechselnd mit ihm und der Reihe nach mit allen anderen Widerständen gemessen. Da bei den Ablesungen auf der Messbrücke nur relativ sehr kleine Werte zur Schätzung gelangen, so spielt eine kleine Änderung des Gesamtwiderstandes der Brücke keine Rolle. Aus den angeführten Tabellen und Figur 4 ist der Gang der Kontrolle ohne weiteres ersichtlich.

a) Kontrolle der 5 Ohm-Widerstände. Zuerst wird das Normalelement mit $10_{\mathrm{I}} + 100$ (Rheostat) kompensiert, die Ablesung auf der Brücke sei x cm. Dann wird anstatt des 10_{I} das 5_{I} eingeführt — die Ablesung sei a cm. Dann wird wieder 10_{I} an die Stelle des Fünfers angebracht, die Ablesung sei y usw.

Tabellarisch.

Normalelement kompensiert mit

$$100 + 10_I + x$$
$$100 + 5_I + a$$
$$100 + 10_I + y$$
$$100 + 5_{II} + b$$
$$100 + 10_I + z$$
$$100 + 5_I + 5_{II} + c$$
$$100 + 10_I + t$$

oder

$$5_I + a = 10_I + \frac{x + y}{2}$$

$$5_{II} + b = 10_I + \frac{y + z}{2}$$

$$5_I + 5_{II} + c = 10_I + \frac{z + t}{2}$$

daraus folgt:

$$5_I - 5_{II} = \frac{x - z}{2} + b - a$$

$$5_I + 5_{II} = 10_I + \frac{z + t}{2} - c$$

Aus Summe und Differenz können wir die Einzelwerte von 5_I und 5_{II} bestimmen (bei der Rechnung nicht vergessen, dass 1 Zentimeter der Brücke gleich 0.1 Ohm ist). Dabei ist, wie angenommen, $10_I = 10$ Ohm. Wie schon erwähnt, haben kleine Änderungen des Widerstandes der Brücke keinen schädlichen Einfluss, weil die Ausdrücke $\frac{x - z}{2}$, $b - a$ und $\frac{z + t}{2} - c$ sehr kleine Werte darstellen.

b) Die Kontrolle der 10 Ohm-Widerstände wird auf dieselbe Weise ausgeführt. Jeder Zehner ist gleich $10_I + \frac{x + y}{2} = a + 10_N$, wo x die erste, y die zweite Ablesung bei 10_I bedeuten und a die Ablesung, die dem fraglichen Widerstande 10_N entspricht.

c) Kontrolle der Messbrücke. Das Normalelement wird zuerst mit 10_I, dann mit einem 5 Ohm-Widerstande (z. B. 5_I, dessen Wert schon korrigiert ist) und schliesslich wieder mit 10_I kompensiert. Dann ist:

Normalelement kompensiert

$100 + 10_I + x$	$5_I + a = 10_I + \frac{x+y}{2}$
$100 + 5_I + a$	
$100 + 10_I + y$	oder $a - \frac{x+y}{2} = 10_I - 5_I$

Es sind also $\left(a - \frac{x+y}{2}\right)$ Zentimeter Brücke gleich $(10_I - 5_I)$ Ohm (beide Werte sind ja bekannt). Ein Zentimeter ist also gleich

$$\frac{10_I - 5_I}{a - \frac{x+y}{2}}$$

und 100 Zentimeter oder die ganze Brücke:

$$W = \frac{10_I - 5_I}{a - \frac{x+y}{2}} \cdot 100 \text{ Ohm.}$$

Wie man sieht, bietet dieses Verfahren den grossen Vorteil, dass man zu jeder Zeit und in wenigen Minuten eine genaue Kontrolle ausführen kann, und dass man die Widerstände bei ihrer Herstellung nicht mit peinlicher Sorgfalt abzugleichen braucht (meine Widerstände waren bis auf ca. 0.1 % abgeglichen). Natürlich muss vor der Kontrolle der Widerstände die Brücke kalibriert werden. Mit der Benutzung der vorhandenen Zehner lässt sich das nach der Methode von Strouhal und Barus leicht ausführen.[1])

[1]) Wie man sieht, ist diese Methode der Kompensationsmethode von Bodländer (Jahrb. der Elektroch. VIII. 1901, S. 233) sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied ist der, dass meine Widerstände verlegbar sind und eine rasche und genaue Kontrolle gestatten.

Als Nullinstrument diente bei den Vorversuchen ein Elektrometer mit flacher Kapillare. Für genauere Messungen wurde ein empfindliches Spiegelgalvanometer (Drehspulengalvanometer) benutzt. Es wurde mit soviel Rheostatenwiderstand geschlossen, bis die Schwingungen aperiodisch wurden. Von diesem Widerstande wurde soviel zur Messung abgezweigt, dass eine Verschiebung des Brückenkontaktes um ein Millimeter einen Ausschlag von ca. 15 Skalenstrichen verursachte.

Als Normalelement benutzte ich vier von mir hergestellte Kadmiumelemente, die öfters mit einander und mit dem Elemente des Instituts, welches in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft war, verglichen wurden. Für die Rechnungen wurde das arithmetische Mittel genommen. In einem der Elemente befand sich ein Thermometer und alle 5 standen in einem Kasten, dessen Wände mit Watte ausgelegt waren, dicht neben einander. Es wurde angenommen, dass alle *Cd*-Elemente die gleiche Temperatur hatten, wie das mit dem Thermometer versehene.

Die Versuche wurden im Thermostaten bei ca. 30° C. ausgeführt. Ich wählte diese Temperatur erstens, um von etwaigen Störungen im Hochsommer frei zu sein, zweitens hatte ich bei der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Elemente in ihr eine bequeme obere Grenze, indem ich die Messungen ausserdem noch bei ca. 15° C. und 0° C. ausführte. Dazu benutzte ich nicht Thermostaten, sondern einfache Temperaturbäder. Ihre Anwendung war deshalb zulässig, weil sie die Temperatur stundenlang konstant halten, und die von mir gemessenen Elemente die Temperatur der Umgebung sehr schnell annehmen.

4. Elektromotorisches Verhalten der Blei- und Thalliumamalgame.

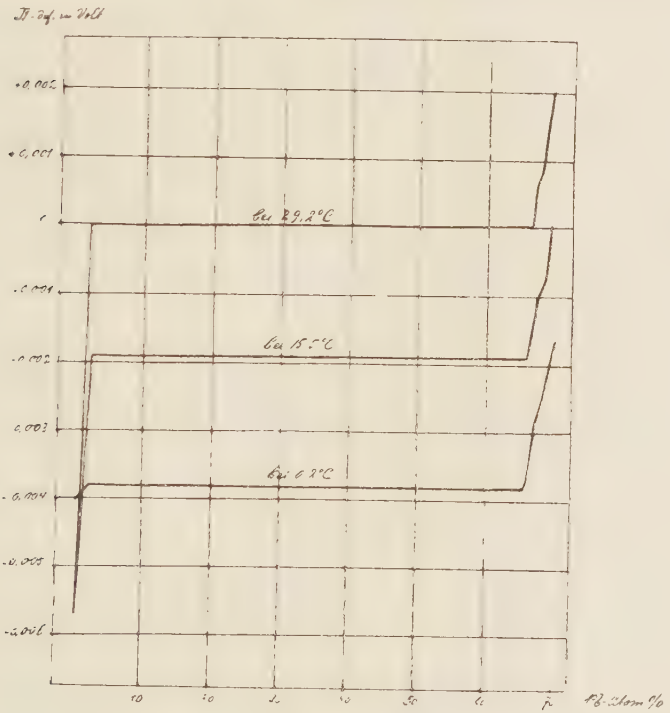
Bevor ich zu der Untersuchung einiger Elemente mit Elektroden zweiter Art auf ihre Brauchbarkeit als Normalelemente übergehen konnte, musste ich zuerst die Frage

beantwortet haben, wie sich verschieden konzentrierte Blei- und Thalliumamalgame elektromotorisch verhalten. Es war auch dabei von Interesse, zu erforschen, ob man aus dem Verlaufe der Spannungskurve nicht etwaige Schlüsse über die Bildung chemischer Verbindungen zwischen Quecksilber einerseits und Blei und Thallium andererseits ziehen könnte — eine Frage, die schon oft berührt (wenigstens in bezug auf die Quecksilber-Bleiverbindungen) und doch bis jetzt auf entscheidende Weise nicht beantwortet wurde. Bei diesen Untersuchungen konnte ich offenbar zwei Wege wählen: 1. Eine Elektrode mit bestimmter Konzentration des Amalgams als Einheit annehmen und alle anderen unter derselben Elektrolytlösung mit ihr vergleichen, oder 2. nicht einzelne Elektroden, sondern ganze Elemente, z. B. nach dem Typus *Hg-Cl-Pb* aufgebaute, mit verschieden konzentrierten Amalgamen untersuchen. Der zweite Weg scheint mir schon deshalb sicherer zu sein, weil wir hier mit einer gut definierten Quecksilberelektrode zu tun haben und deshalb weniger der Gefahr ausgesetzt sind, Fehler zu begehen wie bei dem ersten Verfahren, wo sich offenbar etwaige Störungen an den Elektroden summieren können.

A. Bleiamalgame.

Wie oben erwähnt, untersuchte ich die Kette *Hg*, $HgCl$-Cl-$PbCl_2$, *Pb* bei verschiedenen Konzentrationen des Bleiamalgams. Die Amalgame wurden durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen der Bestandteile gewonnen. Bei den ersten Messungen diente als Zwischenelektrolyt eine halbnormale $NaCl$-Lösung; dabei bekam ich ziemlich schlechte Resultate. Obwohl gleich und sogar ca. eine Stunde nach der Zusammenstellung die Elemente, welche Amalgame vom Bleigehalt zwischen 1.9 bis ca. 66 Atomprozente enthielten, bis auf ca. 0.5 Dezimillivolt gleiche Werte ergaben, blieben sie nicht konstant, und schon nach 24 Stunden traten erhebliche Differenzen zutage, die zwischen 2 bis 8 Dezimillivolt variierten. Ich glaube, dass

hier die Hydrolyse des Bleichlorids einen Einfluss auf die Konstanz der Kette ausübte. Dass diese Annahme berechtigt ist, beweist der Umstand, dass, nachdem ich an Stelle der halbnormalen *NaCl*-Lösung eine Lösung, die aus gleichen Teilen halbnormaler *NaCl* und halbnormaler *HCl* bestand, anwandte, die Störungen vollständig verschwanden,



Figur 5.

und die Ketten zeigten sogar nach monatelangem Stehen bis auf ca. 0.5 Dezimillivolt übereinstimmende Werte von 0.530 Volt.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Resultate der Messungen zusammengestellt. Die Figur 5 zeigt den Verlauf der Spannungskurve. Wie aus den Tabellen und aus der Figur ersichtlich, ist die elektromotorische Kraft in sehr weiten Grenzen von der Bruttozusammensetzung des

Amalgams unabhängig. Es wurde die elektromotorische Kraft des Elementes I mit Amalgam von 29.31 Atomprozenten Bleigehalt bei allen drei Temperaturen gleich Null angenommen. Die in den Tabellen angegebenen Zahlen stellen Differenzen von diesem Werte dar.

Tabelle 3.

Temperatur 29.2° C.

π Dif. in Millivolt.

Pb Atom %	*Hg* Atom %	Versuch	nach 12 Stdn.	Mittel	nach 8 Tagen	Mittel	nach 3 Monaten	Mittel
0.96	99.04	I	—5.32	—5.32	—5.76	—5.72	—6.45	—6.40
		II	—5.31		—5.68		—6.35	
1.93	98.07	I	+0.17	—0.20	+0.08	+0.05	—0.04	+0.01
		II	+0.23		+0.02		—0.03	
2.90	97.10	I	+0.17	+0.18	+0.03	0	+0.01	+0.03
		II	+0.19		—0.03		—0.05	
4.84	95.16	I	+0.04	+0.02	+0.01	+0.02	—0.10	—0.06
		II	0		+0.04		—0.02	
9.70	90.30	I	+0.01	+0.01	+0.12	+0.07	—0.04	—0.01
		II	+0.01		+0.02		+0.02	
19.47	80.53	I	+0.07	+0.03	—0.04	—0.05	+0.08	+0.06
		II	0		—0.06		+0.04	
29.31	70.69	I	0	0	0	0	0	0
		II	—0.01	—0.01	—0.05	—0.05	—0.07	—0.07
39.24	60.76	I	0	0	0	—0.01	0	+0.04
		II	0		—0.02		+0.09	
49.18	50.82	I	+0.06	+0.03	+0.13	+0.04	—0.06	—0.03
		II	0		—0.05		—0.01	
59.21	40.79	I	+0.04	+0.02	0	0	+0.03	+0.02
		II	0		+0.01		+0.02	
64.26	35.74	I	+0.01	+0.04	+0.03	0	—0.03	+0.04
		II	+0.08		—0.02		+0.12	
65.26	34.74	I	—0.25	—0.21	0	+0.02	0	0
		II	—0.16		+0.05		0	
66.28	33.72	I	—0.31	—0.27	+0.02	0	+0.08	+0.04
		II	—0.23		—0.03		0	
67.29	32.71	I	+0.24	+0.21	+0.58	+0.62	+0.25	+0.20
		II	+0.18		+0.66		+0.14	
68.30	31.70	I	+0.51	+0.54	+0.91	+0.96	+0.46	+0.42
		II	+0.57		+1.01		+0.38	
69.32	30.68	I	+2.23	+2.18	+2.04	+2.00	+0.64	+0.66
		II	+2.14		+1.96		+0.68	

Die Figur 5 stellt den Verlauf der Spannungskurve nach acht Tagen dar. An diesem Tage wurden die Elemente in Temperaturbäder von 15.5° C. und 0.2° C. gebracht. Es wurden folgende Werte der Spannung gefunden:

Element mit 29.31 Atom % *Pb*.
Bei 29.2° C. 0.53030 Volt
„ 15.5° C. 0.52840 „
„ 0.2° C. 0.52642 „

Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist also bei 15.5° C. um 0.0019 Volt, bei 0.2° C. um 0.00388 Volt kleiner gegenüber der bei 29.2° C. gefundenen.

In der Tabelle 4 ist wieder die elektromotorische Kraft des Elementes mit 29.31 Atomprozenten Bleigehalt gleich Null angenommen und alle anderen Werte als Differenzen abgeleitet.

Tabelle 4.

π Dif. in Millivolt.

Pb Atom %	*Hg* Atom %	Versuch	Temp. 15.5°	Mittel	Temp. 0.2°	Mittel
0.96	99.04	I	—3.40	—3.38	—0.15	—0.18
		II	—3.35		—0.21	
1.93	98.07	I	+0.04	+0.01	+0.03	+0.05
		II	—0.03		+0.08	
2.90	97.10	I	0	0	—0.01	+0.03
		II	+0.01		+0.07	
4.84	95.16	I	+0.02	0	+0.02	+0.01
		II	—0.03		0	
9.70	90.30	I	+0.03	+0.06	—0.03	—0.04
		II	+0.09		—0.05	
19.47	80.53	I	—0.13	—0.05	—0.02	—0.01
		II	+0.02		0	
29.31	70.69	I	0	0	0	0
		II	0		0	
39.24	60.76	I	—0.05	—0.02	+0.08	+0.04
		II	+0.02		—0.01	
49.18	50.82	I	+0.06	+0.02	+0.07	+0.05
		II	—0.02		+0.04	
59.21	40.79	I	0	+0.02	+0.13	+0.07
		II	+0.04		0	
64.26	35.74	I	—0.05	—0.01	—0.05	—0.03
		II	+0.03		—0.02	

Fortsetzung von Tabelle 4.

Pb Atom %	*Hg* Atom %	Versuch	Temp. 15.5°	Mittel	Temp. 0.2°	Mittel
65.26	34.74	I	0	0	−0.03	+0.02
		II	+0.01		+0.06	
66.28	33.72	I	+0.06	+0.09	+0.24	+0.26
		II	+0.12		+0.28	
67.29	32.71	I	+0.84	+0.82	+1.00	1.00
		II	+0.80		+1.00	
68.30	31.70	I	+1.00	+1.06	+1.39	1.36
		II	+1.12		+1.33	
69.32	30.68	I	+1.96	+1.98	+2.32	2.30
		II	+2.00		+2.28	

Einige von den Elementen wurden auf die Geschwindigkeit untersucht, mit welcher sie bei dem Übergange zu niederen Temperaturen ihre elektromotorische Kraft änderten. Da am Anfange die Geschwindigkeit des Überganges sehr gross ist, so sind die ersten Zahlen nur als Annäherungswerte zu betrachten.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erreichen die Elemente unabhängig von der Zusammensetzung des Bleiamalgams schon nach ca. 10 Minuten einen konstanten Wert der Spannung. Bei dem Übergange auf 0.2° C. sind die Resultate sehr ähnlich. Auch hier werden die Elemente nach ca. 10 Minuten konstant.

Tabelle 5.

Änderung der elektromotorischen Kraft beim Übergange von 29.2° C. auf 15.5° C.

Bei allen angeführten Ketten angenommen π bei 29.2° = 0.

	2.90 Atom % *Pb*	19.47 Atom % *Pb*	39.24 Atom % *Pb*
Nach 1 Min.	−0.00136	−0.00128	−0.00082
„ 2 „	−0.00162	−0.00150	−0.00140
„ 3 „	−0.00172	−0.00166	−0.00156
„ 4 „	−0.00180	−0.00166	−0.00170
„ 5 „	−0.00184	−0.00178	−0.00182
„ 6 „	−0.00184	−0.00180	−0.00180
„ 7 „	−0.00184	−0.00186	−0.00185
„ 8 „	−0.00188	−0.00186	−0.00190
„ 10 „	−0.00188	−0.00190	−0.00193
„ 30 „ usw.	−0.00188	−0.00190	−0.00192

B. Diskussion der Resultate.

Die Literatur über die Bleiamalgame überhaupt ist so umfangreich, dass ich an dieser Stelle unmöglich eine, sogar abgekürzte Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten, die in Bezug auf die Existenz chemischer Verbindungen zwischen Quecksilber und Blei ausgesprochen wurden, geben kann. Es wäre auch kaum nötig, weil die „Bibliographie von Metalllegierungen"[1]) von Herrn M. Sack uns einen vollständigen Überblick der bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete gewährt. Die Literatur über die chemische Natur der Bleiamalgame finden wir unter anderem auch in der Arbeit von Herrn Puschin[2]), welcher sich die Aufgabe stellte, die Frage zu beantworten, ob überhaupt und welche chemische Verbindungen das Quecksilber mit Schwermetallen bildet, unter anderem auch mit Blei.

Wir sehen aus dieser Arbeit, dass die Ansichten einzelner Forscher verschieden waren, wie auch die Wege, die sie zur Beantwortung der Frage wählten.

Nicht weniger wie sechs Verbindungen wurden angegeben, nämlich: $PbHg_2$, $PbHg$, Pb_2Hg_3, Pb_2Hg, Pb_6Hg_2 und endlich Pb_3Hg.

Herr Puschin selbst spricht sich gegen die Existenz einer chemischen Verbindung aus und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Erstarrungskurve der Bleiamalgame verläuft stetig, ohne einen Knick aufzuweisen, welcher auftreten müsste im Falle der Bildung einer neuen Phase.

2. Die mikroskopischen Untersuchungen der Legierungen des Quecksilbers mit *Zn*, *Bb*, *Bi*, *Cd* und *Sn* ergaben, dass sie eine den reinen Metallen ähnliche Struktur besitzen.

3. Die Untersuchungen des elektromotorischen Verhaltens der Bleiamalgame ergaben kein Gebiet von gleicher

[1]) Z. Anorg. Ch. **35** (1903), S. 249.
[2]) Z. Anorg. Ch. **36** (1903).

Spannung, aus welchem man auf die Existenz einer Verbindung schliessen könnte. Ich wende mich unmittelbar zum dritten Punkte, welcher mich am meisten interessiert.

Herr Puschin führte seine Messungen in der Weise aus, dass er Elemente kombinierte, deren eine Elektrode aus reinem Blei, die andere aus verschieden konzentrierten Bleiamalgamen bestand, wobei sich beide unter 1 Norm. $Pb(NO_3)_2$ Lösung befanden.

Durch Zusatz von Quecksilber zum Blei wurde anfangs eine ununterbrochene Potentialabnahme hervorgerufen bis zur Bildung eines Amalgams mit 33 Atomprozenten *Hg*, und von da an fand Herr Puschin ausserordentlich schwankende Werte. In der ersten halben Minute geben die Elemente mit Amalgamen vom Bleigehalt 66.5 bis 1.8 Atomprozent übereinstimmende Werte der Potentialdifferenz, nämlich 0.0063 Volt. Dieser Wert bleibt aber nicht konstant, die Änderungen mit der Zeit sind sehr erheblich, die Spannung nimmt zu und nähert sich einem Grenzwerte von ca. 0.1100 Volt.

Ich will an dieser Stelle eine der Arbeit von Herrn Puschin entnommene Tabelle anführen, welche eine rasche Übersicht der Resultate gestattet.

Tabelle 6.

Temperatur 20° C. Elektromotorische Kraft der Elemente $Pb \mid 1\,N.\ Pb(NO_3)_2 \mid Hg.\ Pb.$

Versuch	Gehalt an *Pb* in Atom %	*EMK* in 0.1 Millivolt	Zahl der Stunden, nach welchen die Versuche wiederholt wurden	Potentialdifferenz in 0.1 Millivolt
1	92.6	10	5	0.0
2	82.6	25	5	12
3	74.2	31	3	13
4	70.2	43	15	61
5	69.3	46	15	33
6	66.5	63	12	882
7	64.5	63	24	912
8	62.3	63	$^1/_2$	600
9	62.3	63	18	1118

Fortsetzung von Tabelle 6.

Versuch	Gehalt an *Pb* in Atom %	*EMK* in 0.1 Millivolt	Zahl der Stunden, nach welchen die Versuche wiederholt wurden	Potentialdifferenz in 0.1 Millivolt
10	60.0	63	—	—
11	58.0	63	$^1/_2$	479
12	55.6	63	1	1050
	55.6	63	18	1076
13	49.9	63	$1^1/_2$	1073
14	45.5	63	1	772
15	32.7	63	5	75
16	22.7	63	5	75
17	12.4	63	5	63
18	1.8	63	12	63
19	0	ca. 7645	—	—

Wenn man jetzt diese unmittelbar nach dem Aufbau der Elemente erhaltenen Werte mit den von mir gefundenen vergleicht, so findet man eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Zwischen 66.5 und 1.8 (bei mir zwischen 66.2 und 1.9) Atomprozent Bleigehalt zeigen die Bleiamalgame dasselbe elektromotorische Verhalten. Der ganze Unterschied zwischen unseren Resultaten ist der, dass meine Elemente noch nach drei Monaten konstante Werte ergaben, während die von Herrn Puschin schon nach sehr kurzer Zeit grosse Abweichungen zeigten.

Ferner hatte Herr Puschin die Tatsache konstatiert, dass in einem Elemente, dessen Kathode aus 55.6 % *Pb*-Amalgam bestand und dessen elektromotorische Kraft gleich nach dem Aufbau 0.63 Millivolt betrug, dieselbe nach $1^1/_2$ Stunden auf 1.0060 Volt gewachsen war. Nach Blosslegen der blanken Oberfläche des Amalgams mit einem Glasstabe fiel der Wert sofort auf den früheren Wert von 0.63 Millivolt.

An dieser Stelle macht der Verfasser die Annahme, dass 0.0063 Volt das Potential der Legierung Pb_2Hg ist, der Wert von 0.11 Volt einem Einwirkungsprodukte von $Pb(NO_3)_2$ auf das Amalgam zukommt.

Dieser Punkt ist für mich deshalb von hohem Interesse, weil ich in ein paar Fällen dieselbe Erscheinung beobachtet habe, nämlich bei meinen Messungen an der Hg-$\bar{S}O_4$-Pb-Kette. Als ich meine ersten, vor einem Jahre an dieser Kette angestellten Untersuchungen wiederholen wollte, bekam ich fast um 0.4 Volt kleinere Werte; die Ursache konnte nicht in der ungleichmässigen Verteilung des $\bar{S}O_4$-Ions liegen, weil diese Abweichungen sowohl in Elementen mit verdünnter wie auch in solchen mit konzentrierter Lösung des Na_2SO_4 auftraten. Durch Berührung der Oberfläche des Amalgams mit einem Glasstabe wurde sofort der ursprüngliche Wert der Spannung erreicht und dieser hielt sich stundenlang konstant. Es wird sich hier wohl um etwaige Vorgänge an der Bleiamalgam-Oberfläche handeln, denn die Abweichungen sind entschieden zu gross, um sie der Hydrolyse des Bleisalzes zuschreiben zu können.

Ich hoffe bald imstande zu sein, eingehende Untersuchungen über diese Abweichungen ausführen zu können. Vorläufig muss ihre Konstatierung genügen, und ich wende mich zunächst zu der Beantwortung der Frage, welche Verbindungen des Hg mit Pb in den Amalgamen anzunehmen sind.

Fay und North[1]) nehmen die Existenz einer Verbindung Pb_2Hg an. Meine Untersuchungen scheinen diese Annahme zu bestätigen, wie aus der Figur 5 ersichtlich ist. Ich möchte nur bemerken, dass die von diesen Forschern ausgesprochene Vermutung, dass Pb_2Hg in Hg unlöslich ist, mir nicht ganz zutreffend erscheint. Sie zogen, wie bekannt, diesen Schluss aus der Beobachtung der Tatsache, dass alle Bleiamalgame, welche weniger als 65 % Blei enthalten, den Erstarrungspunkt des reinen Quecksilbers besitzen.

Dass Pb_2Hg in Quecksilber wenig löslich ist, zeigt der Verlauf meiner Spannungskurve, wo wir die Sättigung schon bei 1.9 % wahrnehmen. Wie wir aus der Figur 5

[1]) Americ. Chem. Journ. 1901, vol. **25**.

sehen, nähert sich das 1%-Amalgam mit sinkender Temperatur dem Sättigungszustande, und bei 0° ist dieser fast erreicht. Die Löslichkeit nimmt also mit fallender Temperatur ab, und es ist verständlich, dass sie in der Nähe von — 39°, des Erstarrungspunktes des Quecksilbers, einen praktisch nicht nachweisbar kleinen Wert besitzt.

Meine Annahme ist also kurz gefasst die: Das Blei bildet mit Quecksilber eine bestimmte Verbindung Pb_2Hg, welche gegen das reine Blei elektropositiv ist. Durch Eintragen von Blei in Quecksilber wird der Spannungsunterschied gegen reines Blei immer kleiner, bis das Quecksilber mit der Verbindung gesättigt ist. Weitere Zugabe von Blei vermehrt nur die Menge der festen Phase, die Potentialziffer bleibt also konstant solange, bis alles Quecksilber verbraucht ist. Ist dieser Punkt erreicht, so muss offenbar durch weiteren Zusatz von Blei, welches elektronegativer ist als Pb_2Hg, die elektromotorische Kraft wieder zu sinken beginnen. Hier sind wir schon im Gebiete isomorpher Gemische resp. fester Lösungen.

Es ist aber ziemlich merkwürdig, dass die Existenz der Pb_2Hg-Verbindung nur auf elektrischem Wege zu konstatieren ist. Die Schmelzkurve der Bleiamalgame zeigt keine Knicke, welche nach der Phasenregel zu erwarten wären. Die Ursache ist vielleicht in der grossen Amalgamierungswärme zu suchen. Die Figur 7 zeigt den Verlauf der Schmelzkurven der Bleiamalgame nach Puschin und der Thalliumamalgame nach Kurnakoff und Puschin.

Thermochemie der Bleiamalgame.

Obgleich meine Arbeit das erschöpfende allseitige Studium der Bleiamalgame nicht zum Ziel hatte, so lassen sich doch aus den gewonnenen Resultaten einige thermochemische Daten berechnen.

Für die Elemente, welche Bleiamalgame mit 2 bis ca. 66 Atomprozent Blei enthielten, in welchen also die feste Phase Pb_2Hg als Bodenkörper vorhanden ist, fanden wir die elektromotorische Kraft:

bei $29.2^0 = 0.5304$ Volt
„ $0.2^0 = 0.5265$ „

und für das Element mit 1 Atomprozent Blei im Amalgam:

bei $29.2^0 = 0.5247$ Volt
„ $0.2^0 = 0.5263$ „

Der Temperaturkoeffizient der Elemente mit zweiphasigen Amalgamen ist also gleich $+0.00013$ Volt pro 1^0 C. und der Elemente mit 1% Bleiamalgam $= -0.00005$ Volt. Daraus berechnet sich für die Temperatur 29.2^0 die Wärmetönung in Elementen mit zweiphasigen Amalgamen:

$$Q_1 = +22669 \text{ cal.}$$

und die in Elementen mit 1% Bleiamalgam:

$$Q_2 = +24986 \text{ cal.}$$

Schalten wir nun diese zwei Elemente gegeneinander, so wird der freiwillig verlaufende Vorgang darin bestehen, dass das Blei aus dem zweiphasigen Amalgam in das Einprozentige überführt wird. Die Wärmetönung ist dabei gleich -2317 cal.

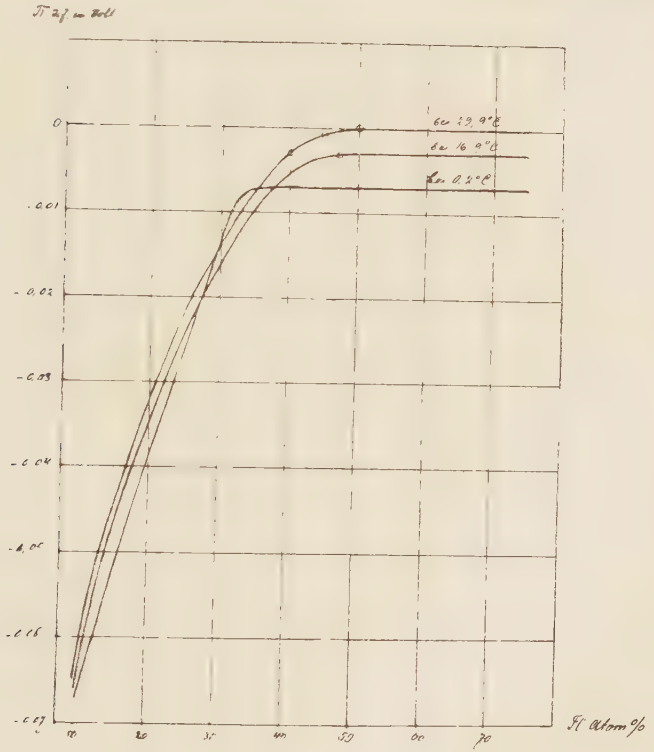
Es werden also bei dem Übergange eines Mols Blei aus dem zweiphasigen Amalgam in die einprozentige Lösung 2317 cal. absorbiert.

Thalliumamalgame.

Die Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten der Thalliumamalgame wurde denen über Bleiamalgame analog ausgeführt. Auch hier wurden Elemente, deren eine Elektrode aus verschieden konzentrierten *Tl*-Amalgamen bestand, gemessen, nämlich Ketten *Hg, HgCl-Cl-TlCl, Tl*. Ich stellte die Amalgame durch Schmelzen abgewogener Mengen der Bestandteile dar. Da sich diese Amalgame bei höherer Temperatur äusserst leicht oxydieren, so musste ich bei Amalgamen mit höherem Thalliumgehalte das Schmelzen nicht im Tiegel, sondern im Elementgefässe selbst ausführen, wobei ein Kohlensäurestrom durch das Gefäss durchgeleitet wurde. Über 75 Atomprozent Thallium ging ich nicht hinauf, da erstens diese, wie später gezeigt wird, höchstwahrscheinlich dieselbe Spannung haben wie

das reine Thallium, und zweitens, weil sie wegen ihres sehr hohen Schmelzpunktes keineswegs eine Anwendung zur Herstellung von Normalelementen finden können.

Es ist mir leider nicht gelungen, die Werte nach ein paar Monaten zu kontrollieren. Trotz der scheinbar guten Verschlüsse wurden die Elemente zur Messung untauglich



Figur 6.

wegen der Verdunstung der Lösungen. Das war für mich höchst bedauerlich, weil ich die Untersuchungen aufs Neue anzustellen nicht imstande war. Der äusserst stetige Verlauf der Spannungskurve (Figur 6) steht mit dem Phasengesetze im scheinbaren Widerspruche und lässt sich nur durch äusserst langsame Ausscheidung der festen Phase resp. grosse Beständigkeit übersättigter Lösungen erklären.

Es sei an dieser Stelle betont, dass die erhaltenen Werte während mehrerer Tage konstant blieben.

Die Tabelle 7 gibt die Werte der Spannungen an, die als Differenzen zwischen der elektromotorischen Kraft des Elements I mit einem Thalliumamalgam von 59.54 Atomprozent Gehalt Thallium und den betreffenden anderen Amalgamen abgeleitet sind. Die Spannung des Elements mit 59.54 Atomprozent Gehalt an Thallium ist in der Tabelle bei allen Temperaturen gleich 0 angenommen.

Tabelle 7.

Atom %			π Dif. in Millivolt.					
Tl	*Hg*	Versuch	bei 29.9°	Mittel	bei 16.9°	Mittel	bei 0.2°	Mittel
9.81	90.19	I	— 65.84	— 65.75	— 63.30	—63.22	-60.58	—60.48
		II	-65.64		—63.14		—60.38	
19.69	80.31	I	33.89	-33.85	—31.53	-31.56	-31.23	—31.27
		II	33.81		-31.59		—31.31	
29.60	70.40	I	14.80	—14.68	—13.00	—13.08	7.35	7.33
		II	—14.56		—13.16		- 7.31	
34.56	65.44	I	— 8.32	— 8.25	— 7.80	— 7.78	— 0.58	— 0.62
		II	— 8.18		— 7.76		— 0.64	
40.54	59.46	I	— 3.03	2.98	1.82	- 1.82	— 0.50	0.54
		II	2.93		1.82		— 0.59	
44.53	55.47	I	— 0.69	— 0.76	— 0.38	— 0.32	— 0.05	— 0.02
		II	— 0.83		— 0.26		0	
47.52	52.48	I	— 0.27	— 0.25	0	— 0.03	— 0.12	— 0.06
		II	— 0.23		— 0.06		0	
48.52	51.48	I	0.07	+ 0.02	+ 0.01	+ 0.05	+ 0.03	0
		II	+ 0.11		+ 0.09		- 0.03	
49.52	50.48	I	— 0.11	— 0.08	— 0.01	— 0.03	— 0.04	— 0.02
		II	— 0.05		— 0.05		0	
59.54	40.46	I	0	+ 0.05	0	— 0.02	0	+ 0.03
		II	+ 0.10		— 0.04		+ 0.06	
74.64	25.36	I	— 0.11	— 0.07	0	+ 0.02	— 0.04	— 0.04
		II	— 0.03		+ 0.04		— 0.04	

Der absolute Wert der Spannung dieser Kette ist:

bei 29.9° 0.8236 Volt

„ 16.9° 0.8207 „

„ 0.2° 0.8165 „

Bei 16.9° ist also die elektromotorische Kraft um 0.0029, bei 0.2° um 0.0071 Volt kleiner als bei 29.9°.

Bei den Thalliumamalgamen finden wir das verhältnismässig rasche Folgen der Temperaturänderungen wieder. In der Tabelle 8 ist die Geschwindigkeit der Einstellung zweier Elemente von gleicher Spannung, von denen das eine 49.52, das zweite 74.64 Atomprozent Thallium im Amalgam enthält, angegeben.

Tabelle 8.

Übergang von 29.9° C. auf 0.2° C.

Angenommen die Spannung beider Elemente bei 29.9° gleich 0.

	Element mit 74.64% *Tl*	Element mit 49.52% *Tl*
Nach $1^1/_2$ Minuten	— 0.00554	— 0.00682
„ $2^1/_2$ „	— 0.00611	— 0.00694
„ 3 „	— 0.00625	— 0.00694
„ 4 „	0.00649	0.00690
„ 5 „	— 0.00671	— 0.00690
„ 8 „	— 0.00693	— 0.00700
„ 10 „	— 0.00710	— 0.00712
„ 15 „	0.00715	— 0.00712
„ 30 „	— 0.00712	— 0.00710
„ 120 „ usw.	— 0.00713	— 0.00710

Die Herren Kurnakoff und Puschin haben die Schmelztemperaturen der Thalliumamalgame bestimmt und sprechen sich für die Existenz einer Verbindung $Hg_2\,Tl$ aus, welche also analog ist den Verbindungen $Hg_2\,K$ und $Hg_2\,Na$. Sie fanden im Schmelzdiagramm (Figur 7) ein Maximum (*B*) bei 33.3 Atomprozent Thalliumgehalt mit der Temperatur 15° und zwei eutektische Punkte: den ersten bei — 60° (Punkt *A*) 8.34 Atomprozent Thallium, den zweiten bei + 3.5° (Punkt *C*) 40 Atomprozent Thallium. Von diesem Punkte an steigt die Schmelzkurve ununterbrochen bis zu der Schmelztemperatur des reinen Thalliums (ca. 302°).

Die von mir aufgestellte Kurve des elektromotorischen Verhaltens steht keineswegs im Widerspruche mit der von den obengenannten Forschern ausgesprochenen Annahme einer Verbindung zwischen Thallium und Quecksilber. Ab-

gesehen von der Stetigkeit des Verlaufes in der Nähe des horizontalen Teils, was, wie schon erwähnt, die Phasenregel scheinbar verletzt, erlaubt die Kurve die Grenze zwischen ein- und zweiphasigen Amalgamen bei den Temperaturen 29.9° und 16.9° ziemlich deutlich zu erkennen und mit den von Kurnakoff und Puschin gefundenen Schmelzpunkten zu vergleichen.

Figur 7.

Nun sehen wir, dass den Schmelzpunkt 30° das Amalgam mit ca. 44 Atomprozent Thallium besitzt, während der Schmelzpunkt 17° dem Amalgam mit ca. 42 Atomprozent zukommt. Die Spannungskurve zeigt für die Temperatur 30° den Anfang des horizontalen Teils bei ca. 48.5, für 17° — bei ca. 42 Atomprozent Tl.

Scharf unterscheidet sich von den beiden anderen die Spannungskurve bei 0.2°. Von ca. 26 Atomprozent Tl. an ändern die Temperaturkoeffizienten ihr Vorzeichen und werden negativ, wobei sie an Grösse zunehmen bis zu dem Amalgam mit ca. 33 Atomprozent Tl., um dann wieder kleiner zu werden und schliesslich in positive überzugehen.

Betrachten wir nun die Schmelzkurve, so sehen wir, dass die Schmelztemperatur 0° einem Amalgam mit ca. 23 Atomprozent Tl. zukommt.

Die Übereinstimmung ist also als eine gute anzusehen, wenn wir noch dabei in Betracht ziehen, dass die besonders bei den zwei höheren Temperaturen dem horizontalen Teile der Spannungskurve entsprechenden Amalgame sich höchstwahrscheinlich in metastabilem Gebiete befinden. Diese Vermutung beruht auf der beobachteten Tatsache, dass die elektromotorische Kraft der Ketten mit zweiphasigen Amalgamen nach etwa 15 Tagen um ca. 0.5 Millivolt kleiner gefunden wurde. Der horizontale Teil der Kurve sinkt also nach gewisser Zeit (sie kann natürlich auch sehr gross sein) um einen bestimmten Wert. Die Anfangspunkte des horizontalen Teils der Kurven würden sich also nach links verschieben und die Übereinstimmung würde dadurch noch besser werden.

5. Normalelemente.

Ich habe hier natürlich keine Absicht, ein neues Element einzuführen, welches Ansprüche auf die Verdrängung der bis jetzt gebrauchten Normalelemente erheben könnte, es scheint mir aber, als wäre es in vielen Fällen wünschenswert, ein Element zu besitzen, welches eine kleinere elektromotorische Kraft, wie die bis jetzt benutzten, hätte. Ein solches Normalelement mit Elektroden zweiter Art wird aber vor den andern den Vorzug haben, dass, wie dies im ersten Teil dieser Arbeit auseinandergesetzt wurde, seine elektromotorische Kraft sowohl von der Konzentration des Zwischenelektrolyten wie auch vom

Lösungsmittel, also von Verunreinigungen praktisch unabhängig ist.

Wie gross die Bedeutung der Normalelemente in der Präzisionsmesstechnik ist, ist allgemein bekannt. Der beste Beweis dafür ist die Fülle von Arbeiten, welche die Herstellung zweckentsprechender Elemente zum Ziel haben, und die verhältnismässig umfangreiche Literatur über die jetzt benutzten Elemente: das Kadmiumelement und das Clark'sche.

Näher auf die Theorie und Besprechung dieser Elemente einzugehen ist mir an dieser Stelle unmöglich. Dieses Thema ist im Werke von Prof. Jaeger: „Die Normalelemente" auf die erschöpfendste Weise behandelt worden.

Ich will hier nur in wenigen Worten die Anforderungen erwähnen, welche an alle Normalelemente zu stellen sind:

1. Sie müssen bei konstanter Temperatur eine konstante elektromotorische Kraft besitzen.
2. Sie müssen die elektromotorische Kraft auch bei gewisse Grenzen nicht überschreitender Stromzufuhr und Stromentnahme nicht ändern.
3. Sie müssen reproduzierbar sein.

Wollen wir nun sehen, wovon jede dieser Bedingungen abhängt.

Konstant ist ein Element dann, wenn die Phasen, aus welchen es zusammengesetzt ist, ihre Zusammensetzung unverändert beibehalten. Bei Stromzufuhr resp. Stromentnahme dürfen die Phasen ihre Zusammensetzung nicht dauernd ändern, das Element soll sich schnell erholen. Diese letzte Bedingung ist durch Anwendung fester Phasen erfüllt, wie dies im *Cd*-Elemente, in der Clark'schen Kette und auch in den Elementen mit Elektroden zweiter Art der Fall ist.

Endlich, reproduzierbar — nennen wir ein Element, welches ein im chemischen Sinne vollständig definiertes

Gebilde darstellt. Wie einfach auch diese letztere Bedingung auf den ersten Blick erscheinen mag, so ist es doch nicht immer leicht, sie streng zu erfüllen. Es muss vielmehr in den meisten Fällen die Erfahrung entscheiden, ob das gegebene Element reproduzierbar ist oder nicht.

Offenbar, je unabhängiger sich ein Normalelement von zufälligen chemischen und physikalischen Einflüssen erweist, desto brauchbarer ist es, desto mehr wird es sich dem Typus eines idealen Normalelements nähern. In dieser Hinsicht scheinen die Elemente mit Elektroden zweiter Art viel zu versprechen.

Sowohl das *Cd*-Element wie auch das Clark'sche entsprechen den bis jetzt erwähnten Anforderungen vollständig. Gute Normalelemente müssen aber noch eine Eigenschaft besitzen, die von grosser Wichtigkeit ist und welche von den beiden obigen nur das *Cd*-Element besitzt.

Es handelt sich nämlich um den Temperaturkoeffizienten, welcher bei Normalelementen möglichst klein sein muss. Ist es nicht der Fall, so muss das Element wenigstens rasch den Temperaturänderungen folgen — es soll sich möglichst schnell thermisch einstellen.

Ich will jetzt nach diesen Vorbemerkungen die Resultate meiner Untersuchungen über eine Kette mitteilen, welche, wie wir gleich sehen werden, den an ein Normalelement zu stellenden Anforderungen im hohen Masse entspricht.

A. Die Kette *Hg, HgCl-$\overline{Cl}$-PbCl$_2$, Pb* als Normalelement.

Vor einigen Jahren schlug Mac Intosh die Kombination *Hg, HgCl-PbCl$_2$, Pb* als Normalelement vor. Die Zwischenflüssigkeit bestand bei ihm aus wässeriger, mit Bleichlorid gesättigter Agar-Agar-Lösung. Die Konstanz dieser Ketten liess sehr viel zu wünschen übrig, wie es die angegebene Tabelle zeigt:

Tabelle 9.

N.	n. 1 Tage bei 21°	n. 2 Tagen bei 21°	n. 1 Woche bei 20°	n. 2 Wochen bei 21°	n. 3 Wochen bei 18°
1	0.5458	0.5389	0.5390	0.5384	0.5367
2	0.5397	0.5364	0.5365	0.5390	0.5345
3	0.5520	0.5426	0.5440	0.5346	0.5404
4	0.5458	0.5402	0.5390	0.5390	0.5367
5	0.5447	0.5402	0.5390	0.5371	0.5367
6	0.5483	0.5413	0.5385	0.5377	0.5367

Die Änderungen der Spannung mit der Temperatur in Betracht gezogen, berechnet sich die elektromotorische Kraft des Elements durch die Formel:

$$E = 0.5382 + (T - 21)\ 0.0006 \text{ Volt.}$$

Wie die Tabelle zeigt, ist diese Kette als Normalelement unbrauchbar. Eine kleine Änderung in der Kombination von Mac Intosh im Sinne des früher auseinandergesetzten verwandelt diese in ein ausgezeichnetes Normalelement. Diese Änderung besteht in der Einführung eines löslichen Chlorids in die Elementflüssigkeit und Entfernung des Agar-Agar-Zusatzes.

a) Genaue Untersuchungen über den Einfluss der Konzentration des Zwischenelektrolyten auf die elektromotorische Kraft.

Diese Messungen wurden wie alle anderen in diesem Teil der Arbeit bis auf 0.5 Dezimillivolt genau ausgeführt, wobei ich die Konzentration der Zwischenelektrolytlösung zuerst in kleinen, dann in grössere Abstufungen variierte. Ich ging von einem Gemische von vierfach normaler Salzsäure mit dem gleichen Volumen einer vierfach normalen *Na-Cl*-Lösung aus. Tabelle 10 gibt die Resultate an.

Tabelle 10.

	Vers.	bei 29.5° C.	bei 0.2° C.
4 Norm.:	I	0.53051	0.52651
	II	0.53042	0.52643
2 „	I	0.53035	0.52648
	II	0.53041	0.52657
1 „	I	0.53029	0.52652
	II	0.53037	0.52645
$^{8}/_{10}$ „	I	0.53032	0.52639
	II	0.53043	0.52654
$^{6}/_{10}$ „	I	0.53031	0.52642
	II	0.53020	0.52650
$^{1}/_{10}$ „	I	0.53029	—
	II	0.53044	—
$^{2}/_{10}$ „	I	0.53062	—
	II	0.53083	

Die Übereinstimmung ist also eine ausgezeichnete und man ist in sehr weiten Grenzen von der Konzentration des Zwischenelektrolyts praktisch vollständig unabhängig. Die Elemente mit den sehr konzentrierten Lösungen zeigten auch nach einigen Tagen dieselben Werte der Spannung. Für meine späteren Untersuchungen wählte ich eine Lösung, welche aus 50% 2 Norm. *NaCl* und 50% $^{1}/_{2}$ Norm. *HCl* bestand. Bei dieser Zusammensetzung der Lösung ist die Gefahr eines störenden Einflusses der Hydrolyse als ausgeschlossen anzunehmen.

b) Konstanz der Elemente.

Dass diese Ketten konstant sind, konnte ich mich schon bei den Untersuchungen, die ich über Bleiamalgame ausführte, überzeugen. Da ich aber dabei meine Widerstände nicht kontrolliert habe (es handelte sich immer nur um Differenzwerte), so stellte ich neue Versuche auf, deren Resultate in der Tabelle 11 zusammengestellt sind.

Tabelle 11.

Kette *Hg*, *Hg Cl* — 50 % ½ N. *HCl*, 50 % 2 N. *Na Cl* — *Pb* Cl_2, *Pb*.
Temper. 29.5° C.

	I	II	III
Gleich n. Zusst.	0.53050	0.53052	0.53046
„ 1 Stde.	0.53046	0.53038	0.53040
„ 2 Stdn.	0.53046	0.53034	0.53038
„ 3 „	0.53044	0.53034	0.53032
„ 4 „	0.53042	0.53030	0.53024
„ 5 „	0.53036	0.53028	0.53026
„ 6 „	0.53036	0.53031	0.53034
„ 20 „	0.53026	0.53027	0.53034
„ 2 Tagen	0.53030	0.53022	0.53024
„ 3 „	0.53025	0.53020	0.53018
„ 4 „	0.53028	0.53023	0.53018
„ 5 „	0.53024	0.53025	0.53018
„ 6 „	0.53031	0.53028	0.53024
„ 10 „	0.53030	0.53028	0.53020
„ 15 „	0.53025	0.53034	0.53032
„ 20 „	0.53034	0.53030	0.53026
„ 25 „	0.53032	0.53024	0.53024
„ 30 „	0.53029	0.53027	0.53031
„ 40 „	0.53038	0.53032	0.53025
„ 50 „	0.53036	0.53030	0.53022
„ 60 „	0.53040	0.53034	0.53026
„ 75 „	0.53038	0.53029	0.53026
„ 90 „	0.53035	0.53032	0.53028

Die Elemente sind also bis auf ca. 1.5 Dezimillivolt konstant. Es sind Abweichungen, die auch beim *Cd*-Element zu konstatieren sind. In den Tabellen von Jaeger und Wachsmuth,[1]) welche die Vergleichung der Kadmiumelemente nach verschiedenen Zeiträumen angibt, finden sich Abweichungen, die 1.2—1.4, ja sogar 1.8 Dezimillivolt vom Mittelwerte betragen. Sollten meine Elemente nach

[1]) Wied. Ann 59—590, 1896. Siehe auch spätere Messungen.

längerem Zeitverlaufe doch Abweichungen zeigen, so könnte das daran liegen, dass das Kalomel zur Anode gelangen und Störungen hervorbringen kann. Auf diese Tatsache macht Professor Jaeger aufmerksam und rät deshalb den kathodischen Depolarisator als zähe Paste anzuwenden.

Da ich bei meinem Verfahren auf die Entfernung löslicher Verunreinigungen, die dem Kalomel[1]) beigemischt sein konnten, grosses Gewicht legte, so konnte ich keine Paste anwenden und brachte den auf den Boden des Kölbchens abgesetzten Niederschlag direkt auf das Quecksilber auf. Und doch bekam ich immer gute Resultate. Die einzige Unbequemlichkeit ist dabei vielleicht die, dass das Element nicht so gut transportabel ist wie das *Cd*-Element, es braucht es aber auch nicht zu sein, denn als Normale wird ja immer das *Cd*-Element dienen, und mit ihm kann man das *Pb*-Element, welches leicht herzustellen ist, vergleichen.

Ich glaubte anfangs von der Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Kette von indifferenten Zusätzen Gebrauch machen zu können, und baute Elemente, auf deren Lösungen durch Agar Agar-Lösungen gelatiniert waren. Die Resultate waren aber sehr schlecht. Bei neutralen Lösungen war die Spannung fortwährenden Schwankungen unterworfen, die säurehaltigen liessen sich überhaupt nur schwer gelatinieren. Dabei ist die Füllung äusserst umständlich, da man, um Homogenität zu erzielen, die Lösungen heiss und dabei rasch mit den Depolarisatoren schütteln muss.

c) Reproduzierbarkeit der *Hg-$\overline{Cl}$-Pb*-Kette.

Was die Reproduzierbarkeit der Bleielemente anbetrifft, so ist sie im allgemeinen gut zu nennen. Die

[1]) Das Kalomel ist der einzige unsymmetrische Bestandteil in der Kette, der rein sein muss, während die Verunreinigungen des Bleichlorids sich im ganzen Elemente verteilen und nach dem früher Gesagten ohne Wirkung auf die elektromotorische Kraft der Kette sind.

vorliegende Tabelle 12 enthält die Resultate der Messungen an Ketten, welche mit Materialien von Merck, Kahlbaum und solchen, die ich selbst hergestellt hatte, ausgeführt waren. Die Temperatur war 30° C.

Tabelle 12.

		nach 1 Stde.	n. 2 Stdn.	n. 2 Tagen	n. 5 Tagen
Mater. von Merck	I	0.53053	0.53050	0.53040	0.53042
	II	0.53061	0.53058	0.53042	0.53038
	III	0.53048	0.53046	0.53036	0.53020
	IV	0.53046	0.53047	0.53033	0.53041
	V	0.53050	0.53047	0.53043	0.53029
Mater. von Kahlbaum	I	0.53002	0.53002	0.53018	0.53031
	II	0.52994	0.53004	0.53008	0.53004
	III	0.53042	0.53036	0.53032	0.53028
	IV	0.53008	0.53025	0.53032	0.53032
	V	0.53012	0.53028	0.53036	0.53039
Mater. von mir hergest.	I	0.53033	0.53040	0.53042	0.53035
	II	0.53010	0.53026	0.53037	0.53041
	III	0.53027	0.53033	0.53031	0.53036
	IV	0.53012	0.53023	0.53029	0.53028
	V	0.53037	0.53034	0.53028	0.53032

d) Der Temperaturkoeffizient.

Dass die Kette *Hg-$\overline{Cl}$-Pb* den Temperaturänderungen rasch folgt, wurde schon bei der Besprechung der Bleiamalgame erwähnt. Dies war ja auch wegen der kleinen Kristallgrösse der beiden Depolarisatoren zu erwarten.

Die elektromotorische Kraft des Elements ist:

bei 29.2° C. — 0.53030
„ 15.5° C. — 0.52840
„ 0.2° C. — 0.52642

Zwischen 0° und 30° ist also der Temperaturkoeffizient gleich + 0.00013 Volt pro 1° C.

Das Element arbeitet also unter Wärmeaufnahme und seine elektromotorische Kraft lässt sich zwischen 0° und 30° C. mit grosser Annäherung aus der Formel:

$$E = 0.5304 + (t - 30)\ 0.00013 \text{ Volt}$$

berechnen.

Unter Benutzung des empirisch gefundenen Temperaturkoeffizienten berechnete ich die Wärmetönung in der Kette bei 18° mittelst der Helmholz'schen Formel:

$$Q = 2\ F\left(\pi - T\frac{d\pi}{dT}\right).$$

Die Rechnung ergab $Q = 22671$ cal., während die aus dem in der Kette stattfindenden chemischen Umsatze:

$$Pb + 2\ HgCl = PbCl_2 + 2\ Hg$$

berechnete Wärmetönung 20084 cal. ergibt. Die Übereinstimmung ist also nur eine mässige. Die experimentelle Fehlergrösse beträgt nach meiner Schätzung etwa 250 cal.

Was die Polarisierbarkeit der Kette anbetrifft, so soll die Untersuchung darüber den Gegenstand einer späteren Arbeit bilden.

B. Die Kette *Hg-$\overline{Cl}$-Tl* als Normalelement.

Das wichtigste über die Herstellung dieser Elemente wurde schon bei den Thalliumamalgamen gesagt. Diese Kette erwies sich wegen ihrer Inkonstanz als Normalelement ungeeignet. In einem Zeitraume von 15 Tagen änderte sich die Spannung um ziemlich beträchtliche Werte; sie wurde nämlich um ca. 0.8 Millivolt kleiner. Höchstwahrscheinlich rührt dies von der Metastabilität des Thalliumamalgams her.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette[1]) ist:

bei 30° C. = 0.8236 Volt
„ 17° C. = 0.8207 „
„ 0.2° C. = 0.8165 „

Der Temperaturkoeffizient ist also gleich + 0.00023 Volt pro 1° C.

[1]) Mit 60 Atomprozent *Tl*-Amalgam.

Die Berechnung der Wärmetönung aus der elektromotorischen Kraft bei 18° und den Temperaturkoeffizienten ergab 34791 cal. (beim Durchgange von 2 F.)[1]), während die Reaktion:

$$2\ Tl + 2\ HgCl = 2\ TlCl + 2\ Hg$$

die Wärmetönung 34430 cal. ergibt. Hier ist also die Übereinstimmung sehr gut.

6. Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefasst die:

1. Es wurde die Nernst-Luther'sche Theorie der Elemente mit Elektroden zweiter Art einer experimentellen Prüfung unterworfen und bestätigt gefunden.
2. Die scheinbaren Abweichungen von der Theorie sind im allgemeinen klein und lassen sich auf bekannte Tatsachen zurückführen.
3. Es wurde eine bequeme und leicht kontrollierbare Kompensationsmethode ausgearbeitet.
4. Aus den an Blei- und Thalliumamalgamen durchgeführten Studien lässt sich sowohl auf die Existenz der Verbindung Pb_2Hg, wie auch auf diejenige der $TlHg_2$, welche von Kurnakoff und Puschin vermutet wurde, schliessen.
5. Die Kette *Hg-Cl-Pb* erwies sich als Normalelement vollkommen brauchbar.

[1]) Für die Bildungswärmen von $PbCl_2$ und $TlCl$ wurden die Thomsen'schen, für diejenigen von $HgCl$ die Nernst'sche Zahl zugrunde gelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institute der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. R. Luther für die Anregung zu der Arbeit und seine unermüdliche Unterstützung während der Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ferner danke ich herzlichst den Assistenten des Instituts, den Herren Dr. Freundlich, Dr. Böttger und Dr. Drucker, für die mir liebenswürdig erteilten Ratschläge.

Vita.

Ich, Jan Józef von Babiński, römisch-katholischer Konfession, wurde am 15. Mai 1873 als Sohn eines Gutsbesitzers in Misocz (Gouvernement Volhynien) geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich zu Hause, dann trat ich in die vierte Klasse der Realschule zu Rowno ein. Nach vierjährigem Studium verliess ich letztere Anstalt mit dem Reifezeugnis. Im Jahre 1894 trat ich in die technische Hochschule zu Riga ein und absolvierte diese im Jahre 1900 mit dem Grade eines Ingenieur-Chemikers. In demselben Jahre liess ich mich an der Universität Leipzig immatrikulieren, an welcher ich sieben Semester studierte.

Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Knoblauch, Luther, Ostwald, Wiener, Wislicenus † und Wundt.

Praktisch arbeitete ich im physikalisch-chemischen und im physikalischen Institut.

Das chemische Verbandsexamen habe ich im Jahre 1901 bestanden.